

T H È S E S

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques

par

ANDRÉ - CLAUDE PAVIA

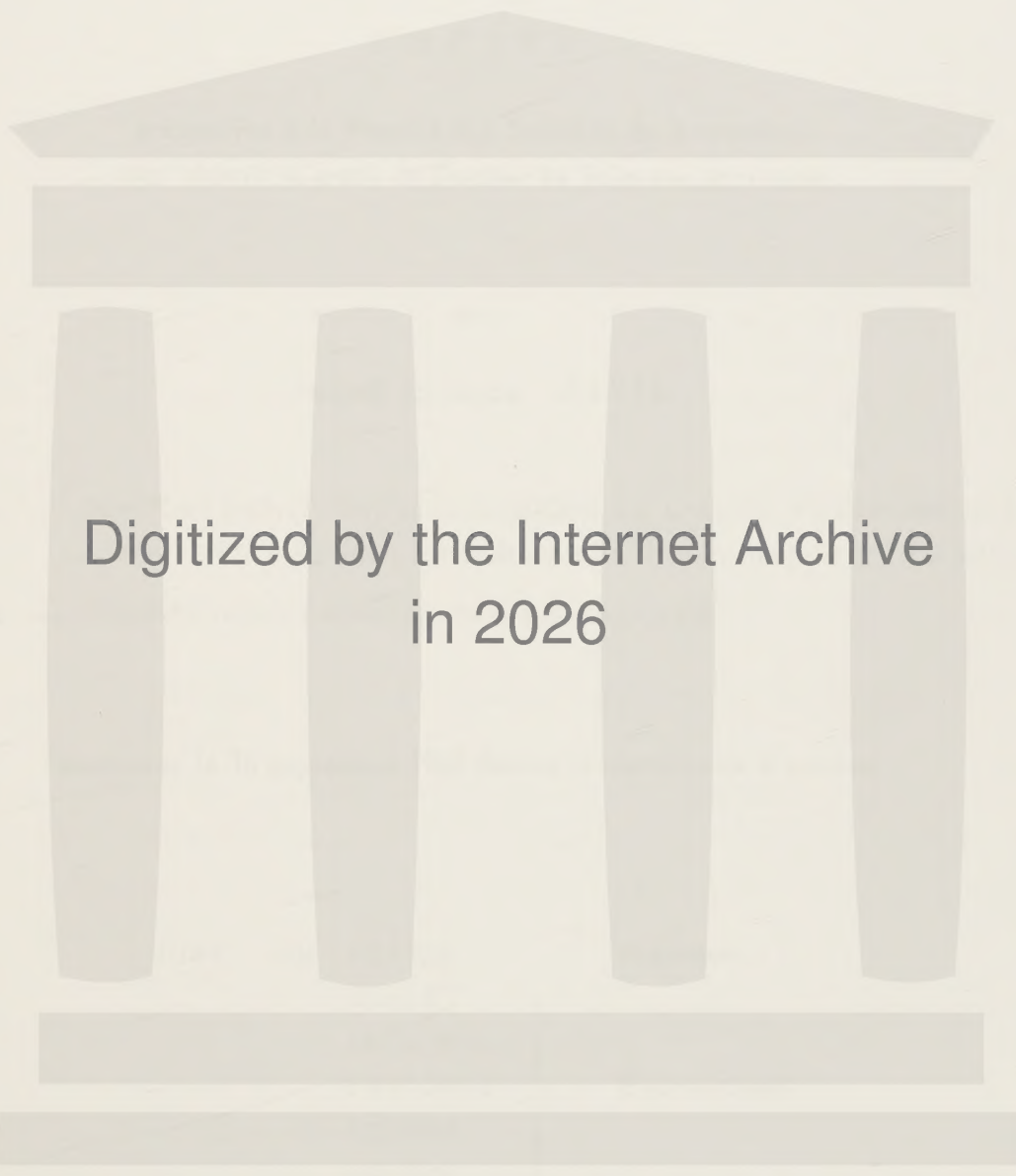
1^{re} THÈSE. — COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE ET DE
L'ANHYDRIDE PERCHLORIQUE DANS L'ÉTAT LIQUIDE ET EN SOLUTION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le 16 septembre 1968 devant la commission d'examen.

JURY : MM. POTIER	Président	
ROLLET	}	Examineurs
JACQUIER		
LASCOMBE		
TOURNE		
MAURIN		

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0006

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques

par

ANDRÉ-CLAUDE PAVIA

1^{re} THÈSE. — COMPORTEMENT PHYSICO CHIMIQUE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE ET DE
L'ANHYDRIDE PERCHLORIQUE DANS L'ÉTAT LIQUIDE ET EN SOLUTION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le 16 septembre 1968 devant la commission d'examen

JURY	MM. POTIER	Président
	ROLLET	
	JACQUIER	
	LASCOMBE	Examineurs
	TOURNE	
	MAURIN	

1968

FACULTE DES SCIENCES
DE
MONTPELLIER

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : A. CASADEVALL

ASSESSEURS : C. SAUVAGE - P. DUMONTET

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

<u>PROFESSEURS HONORAIRES</u> : R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

PROFESSEURS TITULAIRES

M. M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.L. EMBERGER	Botanique
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie - Cristallographie
Melle O. TUZET	Zoologie
Melle G. CAUQUIL	Chimie Organique
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Melle A.M. VERGNOUX	Physique
M.J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M.J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.B. CHARLES	Mathématiques Pures
M.J. MOTTE	Biologie Végétale

M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. J. ROBIN	Physique
M. A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M. J. REGNIER	Chimie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M. L. CECCHI	Physique
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. M. SAVELLI	Physique
M. M. MATTAUER	Géologie
M. L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P)
M. C. DELOUPY	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme M. L. POUCQUES	Botanique (C.S.U. P)
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M. G. TOURNE	Chimie
M. R. REMY	Géologie
M. P. DEMANGEON	Géologie
M. A. BONNET	Botanique
Mme S. ROBIN	Physique

Mme CH. DUBOUL-RAZAVET Géologie (C.S.U. P)
M.E. GROUBERT Physique
Mme H. GUASTALLA Biologie Physico-Chimique
M.G. LAMATY Chimie
M.F. PROUST Géologie
Melle A. BAILLETTE Mathématiques
M.A. BASSOMPIERRE Physique
M.R. MARTY Psychophysiologie
M.M. MAURIN Chimie
M.N. ROBY Mathématiques
Mme N. PARIS Physiologie Végétale

PROFESSEURS ASSOCIES

M.E. AKUTOWICZ Mathématiques
M.A. MICALI Mathématiques
M.C. VAGO Biologie Animale
M.K. KOHLER Biochimie

MAITRES DE CONFERENCES

M.R. GAUFRES Chimie
M.J.J. SOULIER Chimie (C.S.U. P)
M.J. PARIS Zoologie
M.P. MOLINO Mathématiques
M.G. BOUGNOT Physique
M.Y. GUITTON Physiologie Végétale(C.S.U. P)
M.F. BOMBRE Physique (C.S.U. P)
M.C. PUISSEGUR Biologie Animale (C.S.U. P)
M.P. VIALLET Chimie (C.S.U. P)
M.L. THALER Géologie
M.J. LEGRAND Physiologie Animale
M.M. ROUZEYRE Physique
M.P. SABATIER Mathématiques
M. Ch. CASTAING Mathématiques (C.S.U. P)

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M.M. LEFRANC Mathématiques
M.A. STURER Mathématiques
M.C. BENZAKEN Mathématiques
Melle Ch. BARBANCE Mathématiques

A MES MAÎTRES

Monsieur Le Professeur A. PÔTIER

Madame J. POTIER, Maître de Recherches

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au laboratoire des Acides Minéraux de la Faculté des Sciences de Montpellier. Qu'il me soit permis d'exprimer à mes maîtres, Monsieur le Professeur POTIER et Madame POTIER, Maître de Recherches, toute ma respectueuse reconnaissance pour leur constante sollicitude. Ils m'ont donné le goût de la recherche et du risque.

Monsieur le Professeur ROLLET m'a fait le grand honneur de juger ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur LASCOMBE qui m'a aidé par ses conseils éclairés et a accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie également Messieurs les Professeurs JACQUIER, TOURNE et MAURIN qui ont bien voulu examiner ce travail.

Ma gratitude va aussi à Messieurs les Professeurs GIGUERE et SANDORFY qui m'ont fait bénéficier de leur expérience.

Mes remerciements vont enfin à toute l'équipe du laboratoire des Acides Minéraux et plus particulièrement à J. LAVINA pour son aide précieuse et très amicale.

Le Laboratoire des Acides Minéraux doit sa reconnaissance à la D.R.M.E. qui a subventionné une partie de cette étude et au Colonel DUFFET pour l'intérêt qu'il y a porté.

COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE
ET DE L'ANHYDRIDE PERCHLORIQUE DANS L'ETAT
LIQUIDE ET EN SOLUTION

I - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS
ANHYDRIDE PERCHLORIQUE-ACIDE PERCHLORIQUE

par André-Claude PAVIA

(Laboratoire des Acides Minéraux, Associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Place Bataillon, Montpellier).

Résumé : Le diagramme des équilibres liquide-solide de ce binaire est établi avec précision. Cl_2O_7 qui fond à $-93,4^\circ\text{C}$ ne subit, sur un très large domaine de concentration, qu'un très faible abaissement cryoscopique qui ne peut être dû qu'à un très fort écart à l'idéalité des solutions. Ceci est confirmé par une étude des tensions de vapeur de ces solutions entre -5°C et $+15^\circ\text{C}$ qui met en évidence l'existence d'un azéotrope positif. Les propriétés thermodynamiques que l'on en déduit indiquent que l'on est proche d'une démixtion. Ces solutions obéissent aux lois de RAOULT et HENRY à leurs extrémités et ont des propriétés qui les rapprochent beaucoup des solutions éthanol-chloroforme sans que l'on puisse pour autant en conclure à une polymérisation de HClO_4 .

INTRODUCTION GENERALE

L'acide perchlorique est devenu depuis quelques années d'un intérêt suffisant pour avoir fait en 1966 et à peu près simultanément, l'objet de mises au point substantielles de la part de ROSOLOVSKI (1) et de PEARSON (2). L'opuscule de ROSOLOVSKI présente, aussi, plusieurs propriétés de l'anhydride perchlorique qui, par ailleurs, n'est mentionné qu'en une courte page dans une mise au point de SCHMEISSER et BRANDLE (3) sur les oxydes et oxyfluorures d'halogènes.

En fait, les données expérimentales s'accumulent maintenant et elles sont dues surtout au groupe de recherches de ZINOVIEV, ROSOLOVSKI et coll., d'une part, et au Laboratoire des Acides Minéraux de Montpellier, d'autre part. On doit y joindre aussi les travaux de spectroscopie I.R., particulièrement soignés de GIGUERE et SAVOIE (4)(5).

Peu de choses sur la structure intermoléculaire de HClO_4 liquide pur et sur celle de Cl_2O_7 sont cependant réellement connues et certains auteurs tendent à faire de l'acide un liquide associé par des liaisons hydrogène. Ceci est net dans deux mémoires de SCHUKAREV, ANDREEV et BALICHEVA (6)(7). La conviction de GIGUERE et SAVOIE est beaucoup moins grande et ces auteurs réfutent en tous cas la possibilité de formation de dimères fermés. L'anhydride perchlorique liquide n'a fait l'objet d'aucun travail de spectroscopie et on ne peut se référer qu'aux vapeurs étudiées en diffraction électronique par AKISHIN, VILKOV et ROSOLOVSKI (8) et par BEAGLEY (9) et en I.R. par GIGUERE et SAVOIE qui ont aussi étudié le solide.

Les solutions HClO_4 - Cl_2O_7 ont surtout été étudiées du point de vue thermodynamique par l'école russe mais on doit y joindre l'important travail de BOUT et POTIER (10), sur les volumes molaires et les conductivités, qui a mis en évidence l'équilibre d'autodeshydratation de HClO_4 .

Le but initial de ce travail était l'étude de plusieurs propriétés mal connues de l'anhydride et celle des interactions moléculaires entre HClO_4 et Cl_2O_7 en tant qu'exemple extrême de système acide-anhydride, mais on s'est aperçu que l'on pouvait aller plus loin et résoudre à la fois ce problème et celui des interactions de HClO_4 en solution dans des solvants neutres et légèrement basiques.

La première partie de cette recherche est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions HClO_4 - Cl_2O_7 . On y établit le diagramme des équilibres liquide-solide et les diagrammes de tensions de vapeur.

Dans la deuxième partie, on traite des propriétés spectroscopiques (RMN du proton et spectroscopie I.R. de vibration) de ces solutions.

Dans une troisième partie, moins détaillée, on étudie de façon analogue les interactions entre l'acide perchlorique d'une part, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le fréon 113 et le nitrométhane d'autre part.

La quatrième partie est consacrée à une interprétation théorique de l'ensemble des faits expérimentaux.

Il faut souligner que ce travail n'a été rendu possible que du fait de la conception et de la mise au point (PAVIA (11)) d'une méthode sûre de préparation de quantités importantes d'anhydride perchlorique ainsi que par l'utilisation de la méthode de MASCHERPA (12) de préparation de l'acide perchlorique.

INTRODUCTION A L'ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU BINAIRE $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$

Quoiqu'on ne connaisse pas bien les propriétés de l'anhydride lui-même, certaines propriétés thermodynamiques du binaire $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ ont fait l'objet de divers travaux. ZINOVIEV et ROSOLOVSKI (13) en ont étudié les équilibres liquide-solide dans le cadre plus vaste du système $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$. ROSOLOVSKI, ZINOVIEV et PROKOROV (14)(15) en ont déterminé les volumes molaires et les viscosités et ROSOLOVSKI, KRIVTSOV et ZINOVIEV (16), les chaleurs de dilution dans l'eau. Par ailleurs, DJUT et POTIER (10) en ont établi avec beaucoup de soin les volumes molaires et les conductivités.

Le présent travail porte, d'une part, sur le diagramme des équilibres liquide-solide et il fait suite à celui qu'a présenté MASCHERPA (17) sur le système $\text{H}_2\text{O-HClO}_4$, avec lequel il interfère au niveau de l'acide anhydre ; il a été alors souligné que les conclusions obtenues nous sont communes. Je donne, d'autre part, une étude détaillée des équilibres liquide-vapeur qui conduit à un calcul de diverses fonctions thermodynamiques.

L'ensemble est ensuite l'objet d'une tentative d'interprétation.

EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE DANS LE BINAIRE $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ METHODES EXPERIMENTALES

I - Principes et Méthodes

La forme très particulière de la courbe de liquidus à partir de l'anhydride (Fig. 5), ainsi que la complication extrême des phénomènes du côté de l'acide ont conduit à utiliser, en dehors de l'analyse thermique mixte (directe et différentielle) à l'échauffement, classique dans ce laboratoire (17), une méthode d'analyse thermique à vue, sous agitation et une méthode d'étude des phases en équilibre à température constante.

Analyse thermique mixte à l'échauffement : Il n'est pas nécessaire de revenir sur ses avantages (réf. (17) p. 406) non plus que sur le mode opératoire et les techniques de traitement thermique qui sont le propre de l'école ROLLET (18).

Analyse thermique à vue sous agitation : La possibilité d'existence d'un domaine de démixtion dans ce binaire (13) a rendu cette méthode nécessaire. En effet, dans le cas d'une démixtion les effets thermiques de fin de démixtion sont en général très faibles et peu détectables alors que la disparition à l'échauffement

et l'apparition au refroidissement d'une turbidité ou d'une opalescence sont des phénomènes nets. On notera aussi que cette méthode présente son utilité pour l'étude des courbes de liquidus ; c'est alors la méthode, cependant assez discutable, dite "de la disparition du dernier cristal".

Analyse à vue des équilibres à température constante : Plus intéressante est l'utilisation d'un appareil d'analyse à vue, avec agitation et à température fixe réglée.

La figure 1 représente deux diagrammes hypothétiques : l'un avec un abaissement cryoscopique très faible (a), l'autre avec une démixtion et un eutectique de démixtion (b).

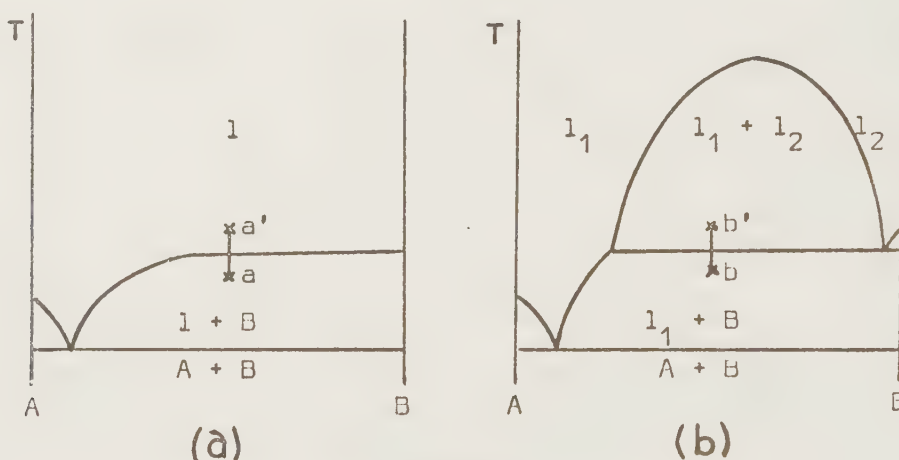


Fig. 1.

Pour le système (a), si l'on se place en a, le milieu agité semble trouble mais, en réalité, ce trouble est dû aux cristaux en paillettes circulant dans le liquide clair. Si l'on se place en a', il y a seulement agitation du liquide clair. Pour le système (b), la situation en b est la même qu'en a, mais en b' il y a agitation de deux phases liquides et donc, trouble.

L'arrêt d'agitation conduit à la séparation en deux couches liquides. Un choix convenable des températures de régulation T_1 permet à la fois de délimiter la position des courbes bivariantes (ou des horizontales d'invariance) et d'identifier la nature des phases agitées. On peut, en réduisant les intervalles de température $\Delta T_a = T_{a'} - T_a$ et ΔT_b , confirmer ou identifier la nature des accidents relevés en analyse thermique.

2 - Dispositifs expérimentaux

Analyse thermique à l'échauffement : Les dispositifs - fours d'analyse thermique, blocs thermiques - ont déjà été décrits (17). On rappelle qu'on utilise, suivant

les domaines, deux fours, l'un classique, l'autre à ailettes particulièrement commode pour les refroidissements rapides à basse température.

Les tubes d'expérience d'un diamètre extérieur de 16 mm, de contenance 4 ml remplis à 2 ml en général, sont munis de rodages femelles normalisés. Ils sont fixés à des rodages mâles dans lesquels sont soudés les thermocouples plongeant nus dans les échantillons. Ce dispositif assure l'étanchéité, en particulier à l'humidité de l'air.

Analyse thermique à vue : Ces dispositifs remplacent dans les montages les fours et blocs thermiques précédents. L'ensemble four-bloc thermique est, cette fois, placé à l'intérieur d'un vase de Dewar A (Fig. 2a) transparent, de 250 ml. Il est constitué par un bloc de cuivre pur B sur lequel sont bobinées, autour d'un manchon en toile d'amiante fine, 30 spires (300 cm) d'une résistance R de $5 \Omega m^{-1}$. Ce bloc est percé d'une fenêtre C, éclairée à l'arrière, qui permet l'observation des phénomènes.

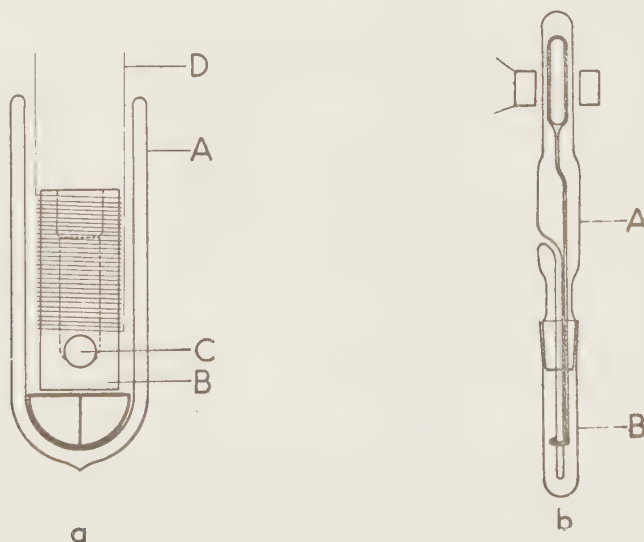


Fig. 2.

Le tube laboratoire (Fig. 2b) comporte une partie A à rodage normalisé n° 1. Le rodage mâle est porteur d'une gaine de verre étirée, logement du thermocouple et guide pour la spirale de l'agitateur magnétique à secousses. La partie B est un tube de 4 ml du type précédemment décrit.

Au cours de l'analyse thermique à vue, on est à même d'agiter dès qu'une phase liquide apparaît et de suivre visuellement les phénomènes. En dehors de celà, le principe des manipulations est le même que précédemment : trempe brutale dans l'azote liquide, échauffement lent et traitements thermiques judicieusement choisis.

Analyse visuelle de l'équilibre-Thermostat : Cette étude a nécessité la mise au point d'un thermostat à basse température (-100°C) à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. C'est un thermostat à bromure d'éthyle ($t_f = -130^{\circ}\text{C}$) refroidi extérieurement par un bain d'azote liquide à niveau constant. La température du bain thermostaté est assurée inté-rieurement par une résistance chauffante. L'ensemble formé du thermostat et de la régulation de niveau d'azote liquide est représenté sur la figure 3.

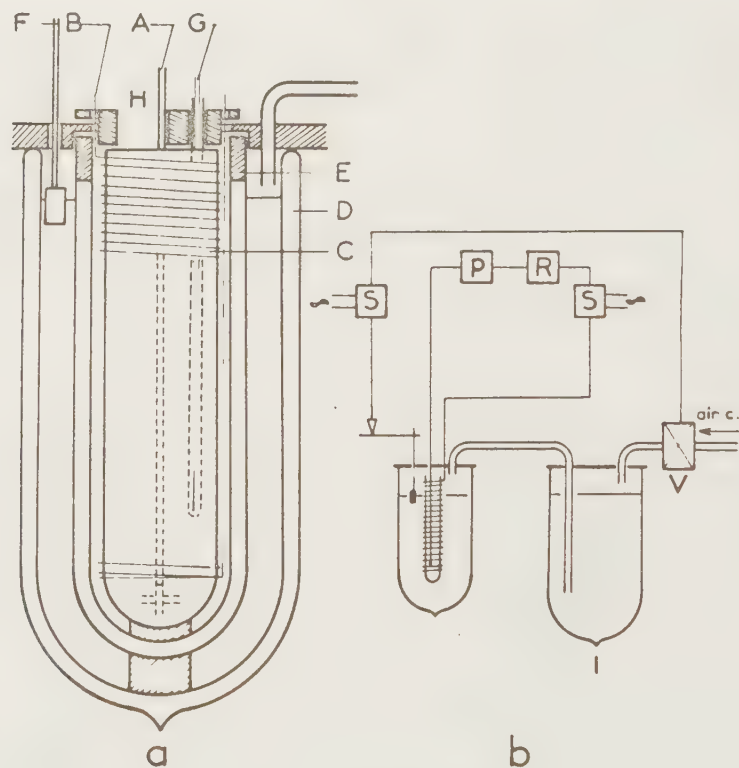


Fig. 3.

Le thermostat est constitué d'un vase de Dewar de 2 000 ml D (Fig. 3a) à l'inté-rieur duquel une double enveloppe en pyrex E plonge dans de l'azote liquide à niveau réglé. A l'intérieur de cette enceinte E est fixé un manchon C en pyrex rempli de bromure d'éthyle rigoureusement agité par un agitateur rotatif A ; la température y est contrôlée par un thermocouple G agissant sur la résistance chauffante de compensation B bobinée à l'extérieur.

La régulation en compensation est assurée (Fig. 3b) par un relai galvanomé-trique R (A.O.I.P. G 221) et un contacteur électronique S (Servo-Contact).

L'alimentation à niveau constant de D en azote liquide est assurée à partir d'un réservoir I qui est un vase de Dewar de 4 000 ml parfaitement fermé. Un flotteur F en balsa agit sur une électrovanne V (Régulauto PT 31C) qui commande l'introduction en I d'air comprimé qui pousse l'azote liquide à travers une cana-

lisation de cuivre convenablement calorifugée.

Le tube d'expérience est introduit par l'ouverture H. C'est un petit tube de solubilité, classique, muni d'un agitateur rotatif à joint d'acide sulfurique et d'un tube d'équilibrage des pressions relié lui aussi à un flacon laveur d'acide sulfurique.

La régulation des températures est assurée à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures.

Dispositif de mesures électriques : Dans les trois types d'appareils décrits les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples "Pallaplat" soudés à des fils de cuivre. Ces soudures de relais plongent dans un vase de Dewar de glace fondante d'eau distillée agitée. Dans les analyses thermiques classiques et à vue les températures sont enregistrées à l'aide d'un MECI S 13 muni d'un dispositif de décalage d'origine par injection de f.é.m. constantes à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P. P12. Les températures régulées sont fixées par un potentiomètre de précision P (Fig. 3b) A.O.I.P. P12 ; dans ces conditions le relais galvanométrique travaille autour de son zéro.

L'étalonnage des couples est effectué in situ à l'aide des points fixes suivants : fusions de l'éther ($- 116,3^\circ\text{C}$), du sulfure de carbone ($- 111,6^\circ\text{C}$), du toluène ($- 95,1^\circ\text{C}$) et du chloroforme ($- 63,5^\circ\text{C}$). Les courbes d'étalonnage sont lissées par la méthode des moindres carrés.

3 - Préparations et dosages des solutions

Préparation des solutions $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$: Les conditions relatives de sécurité dans lesquelles sont faites ces préparations ont, à elles seules, permis la réalisation de cette recherche.

L'acide et l'anhydride perchlorique sont fraîchement préparés à chaque expérience selon les méthodes précédemment exposées (12)(11). Les mélanges sont faits à partir des produits purs. Une quantité connue d'acide perchlorique est recueillie dans le tube laboratoire à rodage qui est ensuite adapté au rodage C de l'appareil de transvasement représenté sur la figure 4. En A on ajuste le tube contenant l'anhydride perchlorique. Une trompe à eau crée une dépression qui permet le transvasement de Cl_2O_7 . Un ballon de garde D contenant de l'acide sulfurique sépare la trompe à eau de l'appareil. L'air aspiré par l'appareil est préalablement séché en B sur une colonne d'anhydride phosphorique. Les concentrations sont déterminées a posteriori par pesée.

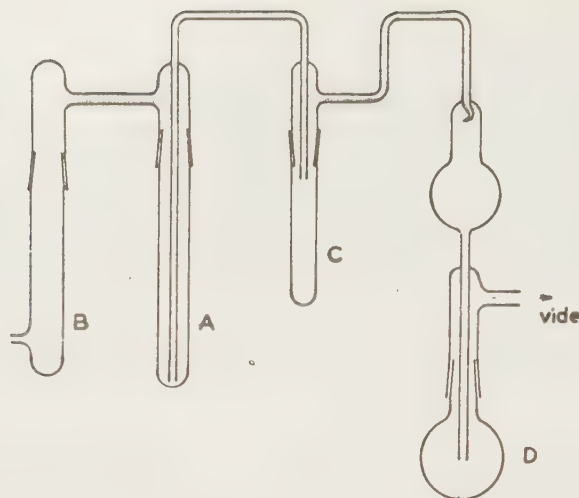


Fig. 4.

Préparation des solutions au voisinage de HClO_4 : La préparation des mélanges aqueux autour de l'acide perchlorique, qui a été nécessaire dans plusieurs cas, a déjà été décrite (17). Ils sont obtenus en recueillant, en cours de distillation, l'acide absolu dans un ballon de réception à 0°C contenant une quantité connue d'acide perchlorique du commerce titré avec précision. On pèse après mélange.

Dosages : Les solutions sont de moins en moins hygroscopiques au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'anhydride. Il a cependant été jugé utile de vérifier leurs concentrations en fin de manipulation. On opère de la manière suivante : on adapte, après expérience, un bouchon rôdé à deux pointes étirées au tube d'expérience. Le tube fermé est immergé dans un Bêcher contenant 400 ml d'eau glacée puis on casse successivement les deux pointes à l'aide d'un agitateur. Suivant la composition de ces mélanges la dissolution dans l'eau est plus ou moins rapide ; les solutions concentrées en anhydride et l'anhydride lui-même forment goutte dans l'eau et la digestion de ces gouttes est lente. La solution une fois homogène est dosée par une acidimétrie classique par de la soude normale décarbonatée, en présence de rouge de méthyle.

DIAGRAMME DES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

I - Diagramme d'ensemble

Le diagramme d'ensemble est reproduit dans la figure 5. Les abscisses sont exprimées en pourcentages molaires d'anhydride dans le binaire acide-anhydride. La simplicité finale de ce diagramme du côté Cl_2O_7 est à opposer à sa complexité du côté HClO_4 . On doit retenir que HClO_4 et Cl_2O_7 ne se combinent pas, forment

entre eux seulement un eutectique et, enfin, qu'il y a miscibilité complète des deux constituants en phase liquide.

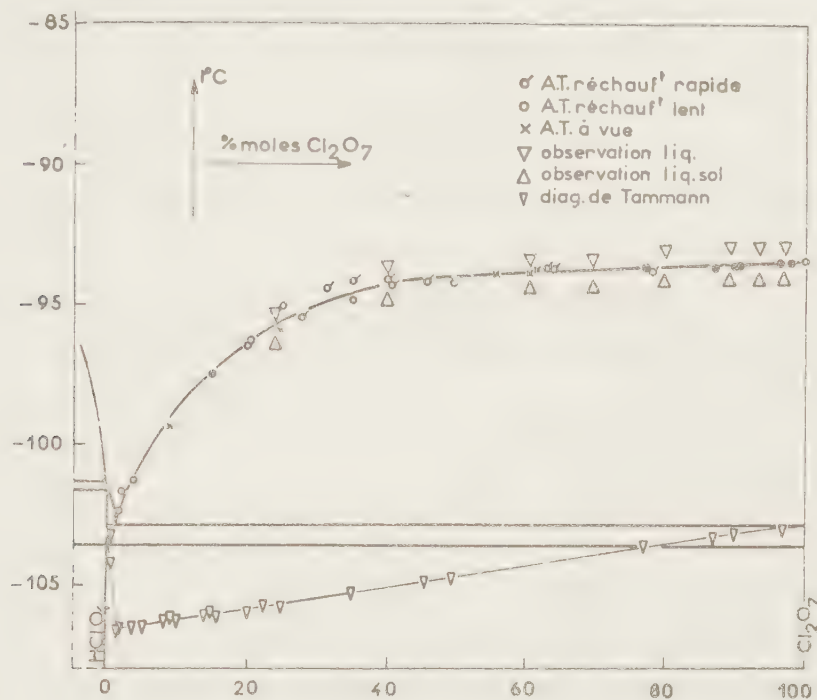


Fig. 5.

Le tableau I reproduit les résultats d'analyse thermique (température de fusion en fonction des pourcentages molaires de Cl_2O_7 dans le binaire HClO_4 - Cl_2O_7).

Tableau I - Equilibres liquide-solide

%	1,42	2,04	3,50	9,22	14,32	20,50	20,74
$^{\circ}\text{C}$	-102,2	-101,6	-101,3	-99,3	-97,5	-96,5	-96,2
%	24,74	25,12	27,56	31,56	34,60	39,58	40,38
$^{\circ}\text{C}$	-96,2	-95,1	-95,5	-94,4	-95,0	-94,1	-94,5
%	40,76	44,30	44,92	48,10	60,16	61,10	77,28
$^{\circ}\text{C}$	-94,5	-94,5	-94,3	-94,0	-93,8	-93,5	-93,7
%	78,50	86,86	89,74	90,46	96,16	97,92	100,00
$^{\circ}\text{C}$	-94,2	-93,7	-93,7	-93,6	-93,5	-93,5	-93,4

2 - Description détaillée

Equilibres liquide-solide autour de HClO_4 : Il est nécessaire de résumer ici, en y apportant quelques précisions, les conclusions auxquelles nous sommes arrivés, en commun avec MASCHERPA (17).

Le diagramme final de ces équilibres n'a pu être obtenu qu'avec des montées en température lentes ($0,5^{\circ}\text{C mn}^{-1}$) et des sensibilités d'enregistrement de $0,05^{\circ}\text{C mm}^{-1}$. Il est dans ces conditions possible de déterminer les diagrammes de Tammann relatifs aux différents invariants.

Les quatre invariants identifiés sont :

- à $-103,6^{\circ}\text{C}$ une *transformation* de HClO_4 dans l'état solide avec un très faible effet thermique s'annulant très rapidement de part et d'autre de HClO_4 et qui s'écrit :



en reprenant la convention de MASCHERPA qui appelle α les formes stables à haute température.

- à $-102,9^{\circ}\text{C}$ l'*eutexie* entre $\text{HClO}_4 \alpha$ et Cl_2O_7 .

- à $-101,6^{\circ}\text{C}$ la *transition* de $\text{HClO}_4 \alpha$



- à $-101,3^{\circ}\text{C}$ la *transformation* de $(\text{HClO}_4)_4 \text{H}_2\text{O}$



En plus de celà existe à $-101,4^{\circ}\text{C}$ une *transition métastable*



On retiendra de celà l'existence dans l'état solide du composé défini à fusion non-congruente HClO_4 .

Eutexie entre HClO_4 et Cl_2O_7 : L'invariant à $-102,9^{\circ}\text{C}$, une fois distingué de l'invariant de transformation à $-103,6^{\circ}\text{C}$, s'étend de HClO_4 à Cl_2O_7 . Son diagramme de Tammann est celui d'un eutectique (Fig. 5). Il est pratiquement linéaire (c'est un diagramme de Tammann parfait) de part et d'autre de son maximum qui est très proche de l'acide anhydre. On écrit donc :



$t_E = -102,9^{\circ}\text{C}$ $N_E = 0,4 \%$ moles Cl_2O_7 (dans le binaire HClO_4 , Cl_2O_7).

Fusion de Cl_2O_7 . Liquidus relatif à Cl_2O_7 : L'anhydride perchlorique pur présente une courbe d'analyse thermique très simple avec, comme seul accident, celui qui correspond à sa fusion. Il ne présente donc pas de transformation allotropique. Sa fusion est très franche et reproductible au dixième de degré

$t_f (\text{Cl}_2\text{O}_7) = -93,4^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

La courbe de liquidus relative à Cl_2O_7 ne s'abaisse que de $0,9^{\circ}\text{C}$ entre 100 % et 40 % de Cl_2O_7 . Naturellement ceci n'a pu être admis qu'après de multiples expériences précises et faites contradictoirement. Ce long travail a été

d'autant plus nécessaire que, comme il est indiqué dans la discussion, ZINOVIEV et ROSOLOVSKI (13) ont cru mettre en évidence dans ce domaine une démixtion en phase liquide.

Une première série de mesures d'analyse thermique faite à une vitesse de $1^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ et une sensibilité d'enregistrement de $1,25^{\circ}\text{C mm}^{-1}$ ne permet pas de distinguer entre un abaissement faible et un invariant voisin de -94°C .

Une deuxième série avec $v = 0,5^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ et $s = 0,5^{\circ}\text{C mm}^{-1}$ donne un tracé très précis mais sur lequel on peut conserver quelques doutes.

Une troisième série en analyse thermique à vue et en milieu agité confirme les résultats précédents mais permet, simultanément, de constater qu'en dessous de l'accident thermique il y a coexistence de liquide et de solide. Ceci est confirmé par des expériences d'équilibre à température constante. Les mélanges, à différentes concentrations, sont maintenus sous agitation à des températures réglées, à $0,3^{\circ}\text{C}$ de part et d'autre de la courbe présumée du liquidus. Dans tous les cas on a, en dessous de cette courbe, des mélanges liquide-solide et des liquides homogènes au-dessus. J'ai ainsi encadré la courbe de liquidus déjà tracée. Enfin j'ai analysé dans une phase liquide au repos la partie supérieure et la partie inférieure et n'ai constaté aucune différence de titre. Il y a donc uniquement un liquidus normal avec un abaissement très faible des fins de fusion sur la plus grande partie du domaine des concentrations.

3 - Discussion et Comparaisons

MASCHERPA a déjà indiqué les contradictions qu'il y avait entre nos conclusions relatives à l'acide perchlorique anhydre et celles de ZINOVIEV et ROSOLOVSKI* (13). De toute façon il semble que les mesures de ces auteurs aient surtout été exploratoires. Rappelons leurs conclusions pour le binaire $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$:

- Cl_2O_7 existe sous deux formes allotropiques avec une température de transformation $t_T = -100^{\circ}\text{C}$ et une température de fusion $t_f = -90^{\circ}\text{C}$. Des résultats identiques avaient déjà été publiés dans une étude du binaire $\text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{CCl}_4$ par ces deux auteurs (19).

- HClO_4 n'existe pas et il y a eutexie entre Cl_2O_7 et le monohydrate à $t_E = -100^{\circ}\text{C}$ (aussi) et 53 % moles Cl_2O_7 (dans le binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O}_7$).

Il y a un invariant avec démixtion à $t_D = -90^{\circ}\text{C}$.

* Ces auteurs sont d'ailleurs d'accord dans les grandes lignes avec nos conclusions (communication personnelle de ROSOLOVSKI à POTIER - MOSCOU 1966).

Rappelons enfin que GOODEVE et POWNEY (20) donnent pour Cl_2O_7 :

$$t_f (\text{Cl}_2\text{O}_7) = -91,5^\circ\text{C}.$$

Les mesures présentées ici sont beaucoup plus précises que celles des auteurs cités. Il apparaît, en particulier, que la précision relativement faible des mesures des auteurs russes s'est traduite par des erreurs assez importantes sur les températures, et ne leur a pas permis de séparer les nombreux phénomènes qui se manifestent entre -100° et -104°C , non plus que de distinguer entre une courbe d'abaissement de fins de fusion et une démixtion. On doit remarquer que les conclusions présentées ici n'ont pu être obtenues qu'au prix d'expériences nombreuses et diverses et que l'hypothèse d'une démixtion était d'autant moins rejetable que l'anhydride, versé dans l'eau ou l'acide du commerce, ne s'y dissout que lentement après s'être rassemblé en boules au fond des récipients.

Par ailleurs il pouvait y avoir des doutes sur les phénomènes se produisant au-dessus de -90°C du fait de l'apparition dans plusieurs expériences très concentrées en Cl_2O_7 d'un trouble ou plus exactement de traînées blanches. En fait si on a pu les isoler, mais non les identifier, elles n'apparaissent pas systématiquement et constituent une infime partie pondérale des mélanges. Elles seraient dues à la précipitation d'impuretés.

De toute façon il semble difficile de revenir sur l'ensemble des expériences qui sont présentées ici et sur les conclusions qui en ont été déduites.

EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DANS LE BINAIRE $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ METHODES EXPERIMENTALES

I - Choix de la méthode

Il est évidemment périlleux de déterminer les équilibres liquide-vapeur de ce binaire, dangereux à manipuler, avec les ébulliomètres classiques qui obligent à la mise en oeuvre de quantités importantes de produit. On s'est donc rabattu sur des méthodes de mesures de tensions totales auxquelles ont été joints des procédés thermodynamiques de calcul des tensions partielles. Ceci est à comparer à ce qu'a fait POTIER (21) pour les solutions d'acide nitrique. Mais le problème du choix de l'appareil de mesures est ici beaucoup plus délicat.

Les tensions totales de vapeur inférieures à l'atmosphère sont généralement mesurées par des méthodes statiques qui se divisent en trois groupes :

(1) Mesures où la vapeur est en contact direct avec un manomètre à mercure ou tout autre appareil de mesure directe des pressions.

(2) Mesures par équilibrage à l'aide d'une contrepression agissant sur une

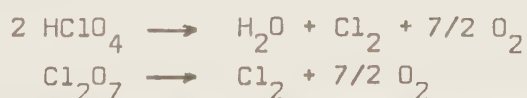
membrane ou spirale de verre.

(3) Mesures par équilibrage des dénivellations d'un baromètre différentiel, indicateur, à liquide chimiquement inerte et où les vapeurs étudiées sont insolubles.

Pour les liquides corrosifs les méthodes (2) et (3) sont généralement seules applicables. Dans le cas présent, la décomposition de Cl_2O_7 au contact du mercure nous a conduit à éliminer la méthode (1) utilisée par GOODEVE et POWNEY (20) alors que la décomposition et les risques d'explosion nous ont semblé interdire l'usage de la méthode (2) que ROSOLOVSKI (22) a employée pour HClO_4 . Enfin MASCHERPA (17) a souligné les difficultés qu'il a rencontrées en appliquant la méthode (3) au cas de l'acide perchlorique (agressivité de HClO_4 vis à vis du phtalate de butyle, tendance à la décomposition, solubilité vis à vis du "fluorolube").

De cela il faut surtout retenir que les décompositions ne sont nullement négligeables en cours d'expérience, ce qui élimine les mesures purement statiques où les produits gazeux de décomposition s'accumulent. On notera en passant que c'est un argument semblable qui a conduit à l'élaboration de l'ébulliomètre I.G.C. (23)(24).

Ici, il s'agit en fait d'éliminer les perturbations les plus graves dues à l'apparition, en phase vapeur, de tensions non négligeables de produits de décomposition (Cl_2 et O_2), pratiquement insolubles dans les solutions étudiées et qui apparaissent dans les réactions :



et l'on notera en passant que la faible quantité d'eau apparue ne dilue que de façon négligeable la phase liquide.

On a, de ce fait, pensé que la méthode "quasi-statique" de RODEBUSH (25), normalement utilisée pour des études à température élevée de métaux ou d'alliages métalliques, pouvait être adaptée à des mesures effectuées entre -30° et $+30^\circ\text{C}$ portant sur des pressions inférieures à 200 mm. En effet, de par son principe, elle permet de ne pas tenir compte des tensions de gaz de décomposition inertes, non plus que des gaz peu solubles qui imposent, dans les mesures statiques, des dégazages pénibles et délicats.

2 - Principe de la méthode de RODEBUSH - Utilisation

La substance à étudier est placée dans une cellule C (Fig. 6) reliée par de longs tubes, de faible diamètre, A et B, respectivement à une ligne de vide et

à un manomètre M. D est un manomètre différentiel.

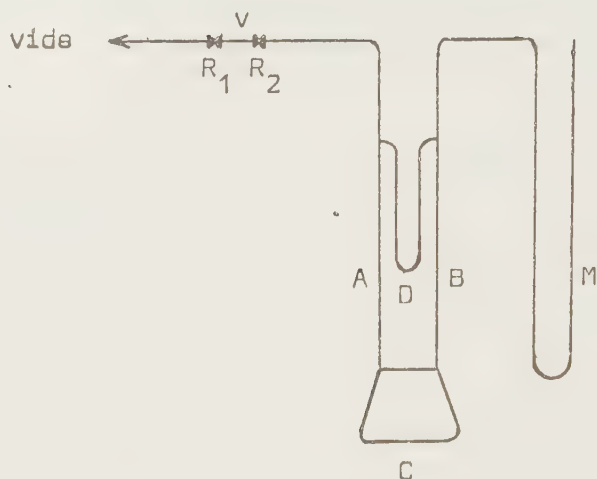


Fig. 6.

Un couple de robinets R_1 et R_2 isole un petit volume v . La cellule C est placée dans un thermostat. La partie supérieure des tubes A et B est à une température inférieure à celle de C . Le système est rempli d'un gaz inerte à une pression P supérieure à la tension p du produit étudié. On diminue, par incréments successifs ΔP , à l'aide de R_1 et R_2 , la pression P du côté A . Tant que P est supérieure à p , le gaz inerte diffuse presque instantanément de B vers A et la différence de pression δp lue au manomètre D , s'égale presque instantanément. Après plusieurs incréments ΔP , la pression P devient légèrement inférieure à p et il y a ébullition. La vapeur ascendante forme alors un matelas dans C et empêche le passage du gaz inerte de B vers A . Ceci se traduit par une dénivellation persistante en D et celle-ci ne diminue que lentement par diffusion du gaz inerte dans la vapeur. Par ailleurs, cette vapeur est condensée d'une façon pratiquement totale dans les tubes A et B et leur condensat reflue dans la cellule.

En fait, la théorie de cet appareil est relativement complexe et sera discutée dans un mémoire à paraître en collaboration avec LAVINA. On conçoit facilement qu'un mauvais dégazage du liquide étudié ne gêne pas puisque les gaz peu solubles, dissouts, jouent le même rôle que le gaz inerte. C'est aussi le cas de gaz de décomposition insolubles et non condensables, pour peu que les décompositions soient suffisamment lentes.

La version de cet appareil qui a été adoptée ici, dans son principe est celle de FISCHER (27) dans laquelle la branche B est fermée et seulement en relation avec D et où le manomètre M est sur la branche A (Fig. 7).

La principale modification qui a été apportée ici est la création à une hau

teur convenable de A et B, d'un anneau de condensation R. L'appareil utilisé, qui sera décrit par ailleurs, est schématisé dans la figure 7. Le manomètre D est rempli de phtalate de butyle.

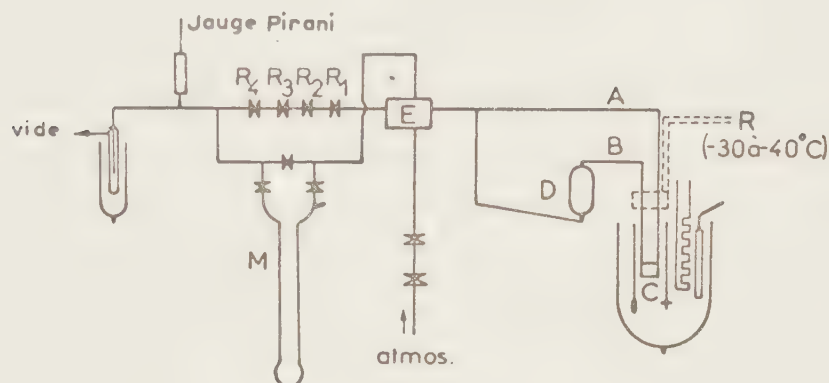


Fig. 7.

On peut ainsi mesurer des tensions de l'ordre de 60 Torr avec une erreur maximale de 0,2 Torr, tout au moins lorsqu'il n'y a pas de décomposition. La cellule contient de 1,5 à 2 ml de substance.

Introduction de l'échantillon : L'échantillon est introduit dans la cellule C à l'aide de l'appareil de transfert de conception classique (Fig. 8). Dès que le remplissage de la cellule est terminé, on scelle en A. Cette opération présente un certain danger dans le cas présent.

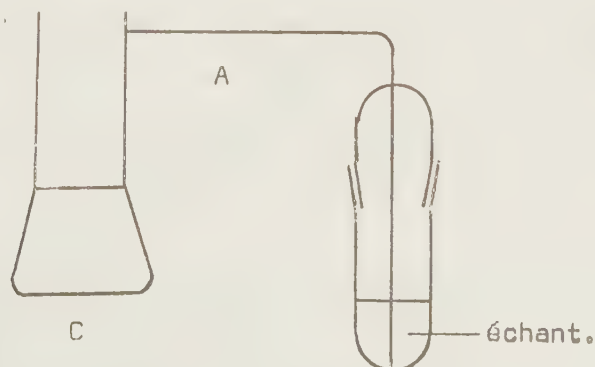


Fig. 8.

TENSIONS TOTALES DES CORPS PURS ET DES SOLUTIONS

I - Diagrammes des Tensions totales

Diagrammes d'ensemble : Le réseau expérimental des droites $\log P = A - B/T$ est représenté dans la figure 9. Les concentrations y sont indiquées en pourcentages molaires de Cl_2O_7 dans le binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O}_7$. On y note la cohérence des mesures. Dans le tableau II sont rassemblés les coefficients A et B des droites expérimentales tels qu'ils ont été obtenus par la méthode des moindres carrés.

C'est à partir de ces résultats qu'ont été faits tous les calculs qui suivent.

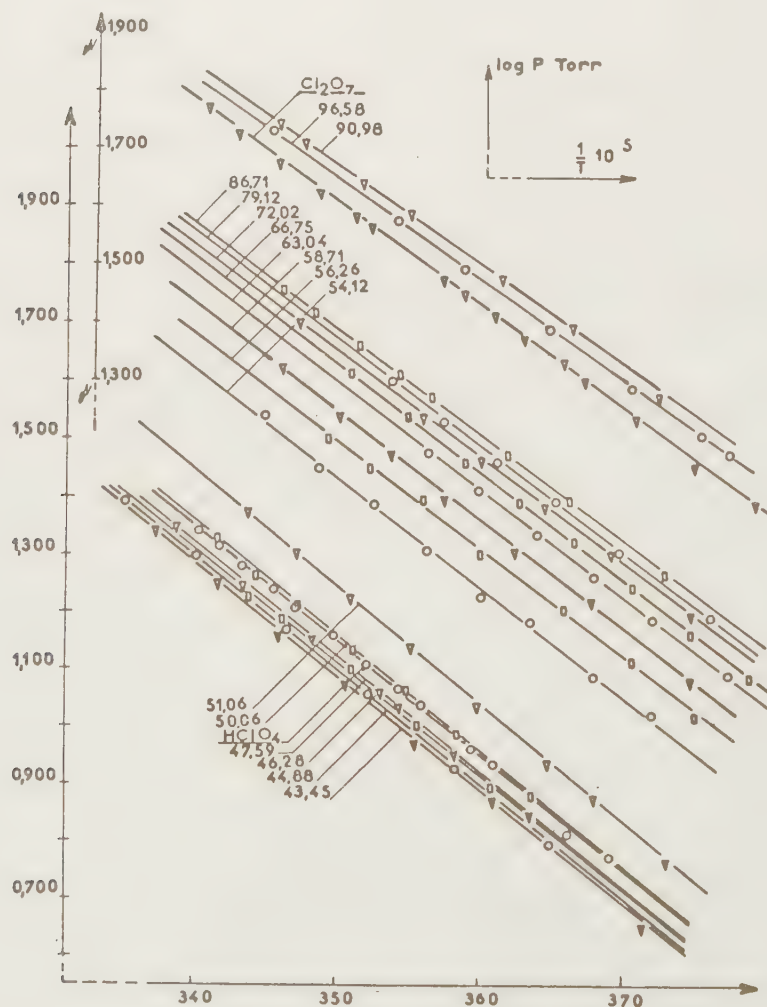


Fig. 9.

Tableau II - Equilibres liquide-vapeur. Coefficients A et B

%	50	50,06	51,06	54,12	56,26	58,71	63,04	66,75
A	8,1747	8,151	8,375	8,064	8,002	8,090	8,124	8,182
B	2006,8	1998	2038	1896	1860	1871	1865	1873

%	72,02*	76,22	79,12*	82,96	86,71	90,98	96,58	100,00
A	8,113	8,184	8,159	8,091	8,080	8,029	7,936	7,7955
B	1847	1862	1854	1834	1829	1815	1794	1769,7

* Valeurs déterminées graphiquement.

Par des coupes à température constante on déduit, des mesures précédentes, les diagrammes isothermes de tensions totales représentés dans la figure 10.

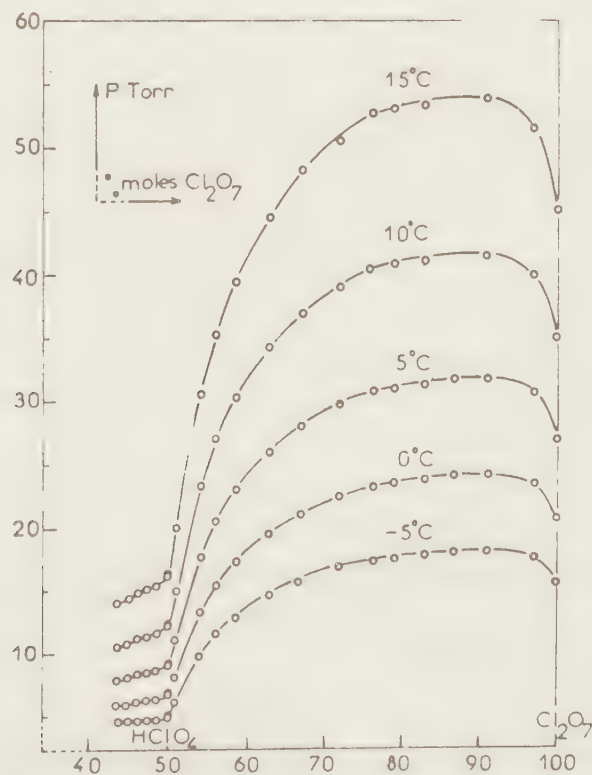


Fig. 10.

2 - Description détaillée

Tensions de vapeur de l'acide perchlorique. Les mesures en ont été très délicates du fait de la très grande hygroscopicité de l'acide anhydre. Six séries de mesures sur échantillons différents ont été faites mais seules les deux dernières expériences ont été conservées. En effet, au fur et à mesure de ces expériences, on a amélioré les conditions de manipulation en réduisant au minimum

les risques d'hydratation et en recueillant l'acide dans une colonne rendue parfaitement anhydre par deux distillations préalables. Le traitement des résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés conduit à l'équation :

$$\log p_{\text{Torr}} (\text{HClO}_4) = 8,175 - \frac{2007}{T}$$

L'erreur moyenne sur les pressions est de $\pm 0,12$ Torr.

On déduit de ceci une enthalpie molaire de vaporisation :

$$\Delta h_V = 9180 \pm 140 \text{ cal mole}^{-1}$$

valable entre 0 et 25°C, et un point d'ébullition extrapolé :

$$t_e 760 \text{ Torr} = 106^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$$

ce qui conduit à une constante de Trouton égale à 24,2 a priori trop forte puisqu'elle ne tient pas compte de la diminution de Δh_V à température croissante.

Tensions de vapeur de l'anhydride perchlorique. Trois séries de mesures ont été faites sur des échantillons différents. Le traitement des résultats expérimentaux conduit à :

$$\log p_{\text{Torr}} (\text{Cl}_2\text{O}_7) = 7,796 - \frac{1770}{T}$$

L'erreur moyenne sur les pressions est de $\pm 0,2$ Torr.

Ceci conduit à :

$$\Delta h_V = 8100 \pm 100 \text{ cal mole}^{-1}$$

valable entre 0 et 15°C, et à un point d'ébullition extrapolé :

$$t_e 760 \text{ Torr} = 87^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$$

La constante de Trouton est égale à 22,4.

Région de l'acide perchlorique : La figure 10 reproduit en particulier le domaine des concentrations compris entre 43 et 60 % moles Cl_2O_7 dans le binaire Cl_2O_7 - H_2O . Au niveau de HClO_4 il y a un brusque changement de pente lorsqu'on passe du domaine $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$ au domaine $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$ et ceci de façon telle qu'il est difficile de choisir, pour la composition HClO_4 , entre une courbure très faible ou une brisure. En tous cas il y a pratiquement *discontinuité* entre les deux domaines.

Binaire $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$, Azéotropie : Au-delà de HClO_4 , les pressions totales croissent d'abord très rapidement puis beaucoup plus lentement (entre 60 et 90 % moles

Cl_2O_7) et, après être passées par un maximum, décroissent jusqu'à l'anhydride perchlorique. Il y a donc *azéotropie positive*. Le maximum azéotropique est très aplati et les concentrations azéotropiques sont difficiles à définir, mais on peut les situer entre 80 et 90 % moles Cl_2O_7 entre -5 et $+15^\circ\text{C}$ avec une tendance à un déplacement vers les faibles concentrations à température croissante. Sans grande erreur la loi des tensions azéotropiques est :

$$\log P_{\text{Torr}} (\text{azéo.}) = 8,164 - \frac{1636}{T}$$

3 - Discussion et Comparaisons

Acide perchlorique anhydre : Les résultats obtenus ici diffèrent assez largement de ceux de MASCHERPA (17) et les raisons en ont déjà été données. Ils diffèrent beaucoup moins de ceux de ROSOLOVSKI (22) comme le montre la figure 11. Dans le domaine de température exploré ($+5$ à $+15^\circ\text{C}$) les pressions que donne ce dernier sont en accord avec les nôtres dans la limite de précision qu'il accorde à ses mesures ($\pm 0,4$ Torr). Dans le domaine $+15$ à $+25^\circ\text{C}$, les résultats sont un peu plus élevés que les nôtres. Cela tient sûrement à sa méthode (méthode statique de la membrane de quartz), dans laquelle une très légère décomposition de l'acide anhydre, en particulier lorsqu'on augmente la température, suffit à fausser les mesures.

Anhydride perchlorique : Les résultats de ce travail sont différents de ceux de GOODEVE et POWNEY (20) comme le montre la figure 11. Cette différence est due, comme on le souligne plus loin, à la préparation de l'anhydride perchlorique de ces auteurs.

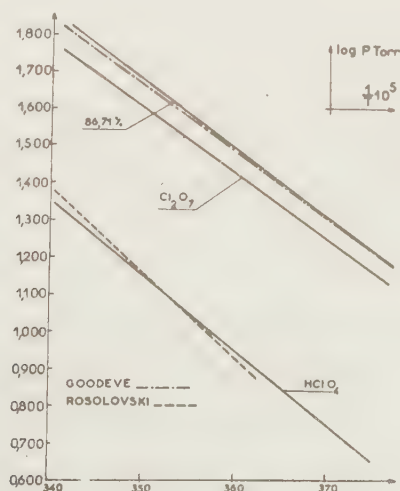


Fig. 11.

L'existence de l'azéotrope dans le binaire $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$, si elle implique des conséquences théoriques complexes et importantes, entraîne aussi une conclusion pratique :

toute préparation de Cl_2O_7 aboutissant à une rectification, conduit à un distillat voisin de l'azéotrope ; GOODEVE et POWNEY n'ont donc pas préparé Cl_2O_7 à partir d'un produit compris entre Cl_2O_7 et l'azéotrope, ce qui explique les divergences déjà signalées.

Enfin, on doit noter dès maintenant la ressemblance entre ce diagramme de tensions totales et celui du système Ethanol-Chloroforme (28).

TENSIONS PARTIELLES ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

I - Tensions partielles de vapeur

L'analyse précédente des courbes de tensions totales a permis de montrer que HClO_4 existe réellement. Il est donc possible de déduire des mesures expérimentales, les tensions partielles p_{HClO_4} et $p_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$ dans le binaire $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$. Elles sont calculées à partir des pressions totales isothermes par intégration de l'équation différentielle implicite :

$$\frac{dp_i}{dp} = \frac{1}{1 - \frac{p - p_i}{p_i} \frac{N_i}{1 - N_i}}$$

où p_i est une des pressions partielles inconnues, N_i la fraction molaire correspondante et p la pression totale.

Au lieu d'employer la méthode d'intégration graphique proposée par POTIER (21) on a préféré en utiliser la transposition analytique totale ; le programme pour I.B.M. 360 a été préparé par LAVINA (29).

Ces pressions partielles sont calculées à 0°C ce qui est rapporté sur le tableau III. Les concentrations y sont indiquées en pourcentages molaires de Cl_2O_7 dans le binaire $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$. Les pressions partielles sont en Torr. Le test des aires proposé par REDLICH et KISTER (30) montre que les résultats satisfont à l'équation de GIBBS - DUHEM. La figure 12 reproduit le binaire à 0°C. Les courbes obtenues s'écartent très nettement des droites idéales correspondantes. Elles montrent, cependant, qu'il y a loi de HENRY et de RAOULT au moins du côté acide perchlorique et peut être aussi du côté anhydride. Cette remarque revêt

une grande importance pour la suite de ce travail.

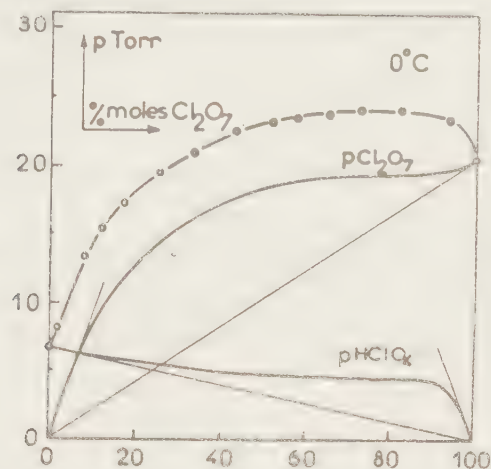


Fig. 12.

Tableau III - Pressions partielles des solutions $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$ à 0°C

%	4	8	12	16	20	24	28	36	44
p_{HClO_4}	6,47	6,24	6,04	5,87	5,72	5,58	5,44	5,16	4,96
$p_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$	3,87	7,11	9,54	11,33	12,75	13,96	15,01	16,65	17,70
%	52	60	68	76	84	88	92	96	98
p_{HClO_4}	4,73	4,62	4,60	4,55	4,51	4,48	4,22	2,76	1,41
$p_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$	18,63	19,15	19,28	19,42	19,55	19,60	19,65	19,94	20,33

Il faut cependant souligner que l'imprécision sur la position de l'azéotrope et une certaine incertitude sur le tracé (voir figure 10) handicapent ces calculs.

2 - Fonctions thermodynamiques

Les activités, enthalpies libres molaires globales de mélanges et d'excès et potentiels chimiques correspondants ont été calculés, à 0°C , à partir des pressions partielles précédentes en utilisant les relations classiques :

$$a_i = p_i/p_i^0, \mu_i^M = RT \ln a_i, g^M = \mu_1^M N_1 + \mu_2^M N_2$$

$$\gamma_i = a_i/N_i, \mu_i^E = RT \ln \gamma_i, g^E = \mu_1^E N_1 + \mu_2^E N_2.$$

Les enthalpies libres de mélanges et d'excès, les potentiels chimiques correspondants sont représentés sur la figure 13. Des résultats plus complets seront donnés ailleurs.

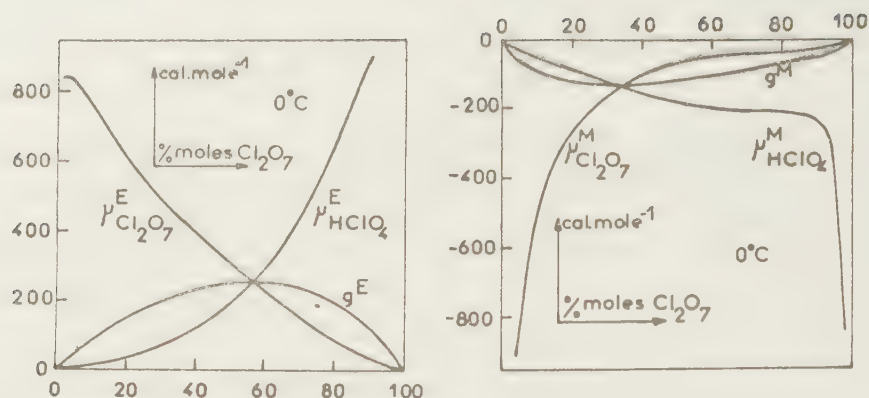


Fig. 13.

On constate que la courbe d'enthalpie libre de mélange $g^M(N)$ atteint -135 cal.mole $^{-1}$ et présente un certain aplatissement ; on serait donc relativement éloigné des conditions de démixtion. Ceci d'ailleurs était déjà concevable à l'examen des courbes de tensions partielles et en particulier de p_{HClO_4} pratiquement horizontale sur un large domaine de concentration.

Ceci conduit à une courbe $g^E(N)$ avec un maximum voisin de 260 cal.mole $^{-1}$. On notera toutefois que l'incertitude sur les tensions totales, due aux difficultés expérimentales, ne permet pas de situer exactement le maximum.

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS ET STRUCTURE INTERMOLECULAIRE

I - Généralités

Les propriétés thermodynamiques des solutions sont par excellence colligatives, elles proviennent d'interactions physiques et chimiques. Si certaines interactions chimiques fortes obéissent à la loi des solutions idéales associée de PRIGOGINE, MATHOT et DESMYTER (31), il en est d'autres qui ne présentent que des interactions physiques (ex : tétrachlorure de carbone-néopentane et aussi tétrachlorure de carbone-chloroforme comme l'a, en particulier, souligné PRIGOGINE (32)). Lorsque les données ne portent que sur certaines propriétés thermodynamiques plusieurs interprétations sont possibles, et les conclusions restent incertaines même en présence de résultats expérimentaux nombreux. Dans le cas présent il est évident que l'absence de données précises sur les enthalpies de mélange et les entropies apporte une grande gêne. Il est néanmoins possible d'aborder le problème, quitte à rechercher ensuite par d'autres méthodes (spectros

copie de ces solutions d'une part, étude de solutions comparables d'autre part), des conclusions plus sûres. Ceci situe les limites de la discussion.

On compare d'abord, pour juger de leur cohérence, les déterminations précédentes puis on les exploite conjointement avec les données antérieures et on les compare enfin à d'autres systèmes bien étudiés.

2 - Cohérence des mesures d'équilibre liquide-solide et de tensions de vapeur

Le fait essentiel dans le diagramme des équilibres liquide-solide est le très faible abaissement cryoscopique du liquidus relatif à Cl_2O_7 . A priori, dans une solution peu éloignée de l'idéalité, l'abaissement dépend uniquement de la constante cryoscopique θ_c :

$$\theta_c = \frac{RT_f^2}{\Delta h_f^0} \frac{M_s}{1000}$$

θ_c est faible pour T_f bas et Δh_f^0 élevé, pour une masse molaire du solvant M_s donnée. Ici T_f est effectivement assez faible et il est probable que Δh_f^0 est assez élevé car Cl_2O_7 est un composé non globulaire. Cependant, quelques calculs montrent que l'idéalité conduirait à $\Delta h_f^0 = 30000 \text{ cal.mole}^{-1}$ ce qui est invraisemblable. Par contre, l'utilisation osée des activités, mesurées entre 0° et 15°C à partir des tensions de vapeur, dans la relation générale :

$$\text{Log } a_i = - \frac{\Delta h_f^0}{RT_f^2} \theta$$

où a_i est l'activité et θ l'abaissement cryoscopique, conduit à $\Delta h_f^0 \sim 8000 \text{ cal.mole}^{-1}$ ce qui est beaucoup plus acceptable.

Il y a donc cohérence entre les mesures cryoscopiques et de tensions de vapeur.

Comparaisons entre les équilibres liquide-solide des binaires $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 - \text{SO}_3$. Ce dernier a été déterminé au laboratoire par VITSE (33), il est étrangement comparable au précédent. Or WALRAFEN (34) a déterminé par spectrographie RAMAN les proportions des particules présentes dans les solutions qui sont : SO_3 dominant et S_3O_9 d'une part, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et de petites quantités de $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ d'autre part. Il est évidemment difficile de concevoir une polymérisation initiale de Cl_2O_7 ; on peut donc conclure à une ressemblance fortuite, à moins, qu'en définitive, l'équilibre $3 \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{S}_3\text{O}_9$ ne joue pas un rôle important et que les écarts à l'idéalité dans ce binaire soient essentiellement dûs aussi à des effets physiques.

3 - Considérations sur les volumes et les enthalpies de mélange de $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$

Les volumes molaires ont été mesurés d'abord par ROVOLOVSKI, ZINOVIEV et PROKOROV (14) qui ont conclu à leur linéarité en fonction des fractions molaires c'est-à-dire à des volumes de mélange v^M nuls. Les mesures beaucoup plus précises de BOUT et POTIER (10) montrent qu'il n'en est pas ainsi. Reprenant leurs volumes molaires et en déduisant les v^M on aboutit, à 25°C, à la figure 14 très caractéristique puisque l'écart maximal est de 0,2 ml.mole⁻¹.

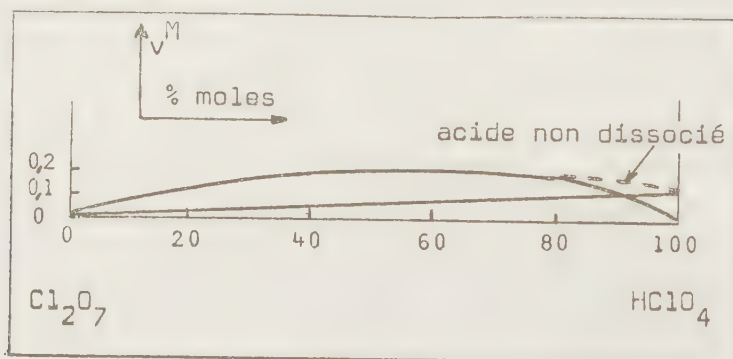


Fig. 14.

C'est l'un des plus faibles que l'on ait observé. Si, de plus, on tient compte des observations des auteurs relatives à l'autodéshydratation ionique de HClO_4 on aboutit à des v^M , entre Cl_2O_7 et HClO_4 non ionisé, encore plus faibles (0,12 ml.mole⁻¹). Par ailleurs les v^M sont positifs comme les g^E . Ceci voudrait dire dans le vocabulaire de PRIGOGINE que simultanément le facteur de taille ρ et le facteur de cohésion δ jouent un rôle dont l'importance respective sera discutée par ailleurs.

Si les enthalpies de mélange n'ont pas été mesurées on possède par contre des mesures, de précision moyenne, des chaleurs de dilution des solutions HClO_4 , Cl_2O_7 dans l'eau dues à ROSOLOVSKI, KRIVTSOV et ZINOVIEV (16). On peut en déduire des enthalpies de mélange à peu près nulles dans ce binaire, donc de faibles interactions.

4 - Tensions de vapeur et propriétés thermodynamiques - Comparaisons avec d'autres systèmes

Il est d'abord important de constater que les courbes de tensions partielles de vapeur et les courbes correspondantes d'activités s'écartent considérablement de l'idéalité. Elles ressemblent beaucoup à celles du système alcool benzylique-tétrachlorure de carbone étudié par PRIGOGINE, MATHOT et DESMYTER (31), ou à celles qu'ont obtenues SCATCHARD et RAYMOND (28) pour le système éthanol-chloroforme (Et-Cl), où l'éthanol joue le même rôle que l'acide. L'enthalpie libre de mélange g^M est négative et faible ($-135 \text{ cal.mole}^{-1}$ à 50 % et 15°C) et l'enthalpie libre d'excès, positive et très moyenne ($+260 \text{ cal.mole}^{-1}$), est légèrement inférieure à celle du système Et-Cl. On a aussi cherché à calculer l'enthalpie de mélange h^M , mais les données expérimentales ne sont pas assez précises pour que l'on puisse conclure quantitativement. Semi-quantitativement par contre h^M serait plutôt négatif et faible ce qui s'accorde convenablement avec les mesures de chaleur de dilution de ROSOLOVSKI et coll..

5 - Conclusion

Les systèmes alcool-tétrachlorure de carbone en particulier ont tous été reconnus, aussi bien par RMN que par spectroscopie de vibration, comme constitués d'alcools polymérisés par liaison hydrogène et se dépolymérisant dans un solvant inerte. Dans ces conditions, HClO_4 serait polymérisé et Cl_2O_7 serait inerte : mais ceci doit être tempéré. Il faut noter d'abord qu'une présomption n'est pas suffisante et qu'en définitive, choisir a priori un modèle peut être dangereux. Rappelons que SCATCHARD et RAYMOND, traitant leur binaire comme un système idéal associé, choisirent d'y considérer les espèces EtOH , $(\text{EtOH})_2$, $(\text{EtOH})_3\text{CHCl}_3$ et CHCl_3 à l'exclusion de toute autre et obtinrent un accord excellent pour toutes les fonctions thermodynamiques ; or ce modèle s'est avéré notoirement insuffisant.

Il faut noter ensuite que l'hypothèse des interactions purement physiques évoquée à propos des volumes molaires ne peut être rejetée a priori quoique, les enthalpies libres d'excès puissent paraître grandes pour ce genre d'interaction.

L'étude des propriétés thermodynamiques, si elle a amené des renseignements intéressants, n'est donc qu'un jalon dans l'étude des actions intermoléculaires de HClO_4 et Cl_2O_7 .

Remerciements : Le Laboratoire des Acides Minéraux remercie Dr. V. Ya ROSOLOVSKI pour lui avoir aimablement adressé son opuscule de mise au point sur l'acide perchlorique.

Bibliographie

- (1) ROSOLOVSKI, Chimie de l'acide perchlorique anhydre, Nauka, Moscou, 1966.
- (2) PEARSON, Adv. Inorg. Chem. Radio., t. 8, 1966, p. 177.
- (3) SCHMEISSER et BRANDLE, Adv. Inorg. Chem. Radio., t. 5, 1963, p. 41.
- (4) GIGUERE et SAVOIE, Canad. J. Chem., t. 40, 1962, p. 495.
- (5) SAVOIE et GIGUERE, Canad. J. Chem., t. 40, 1962, p. 991.
- (6) SCHUKAREV, ANDREEV et BALICHEVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., t. 144, 1962, p. 609.
- (7) SCHUKAREV, ANDREEV et BALICHEVA, Vestnik. Leningrad Univ., t. 4, 1962, p. 120.
- (8) AKISHIN, VILKOV et ROSOLOVSKI, Kristallografiya., t. 4, 1959, p. 353;
- (9) BEAGLEY, Trans. Farad. Soc., t. 61, 1965, p. 1821.
- (10) BOUT et J. POTIER, Rev. Chimie Minérale, t. 4, 1967, p. 621.
- (11) PAVIA, C.R. Acad. Sci., t. 261, 1965, p. 5118.
- (12) MASCHERPA, C.R. Acad. Sci., t. 252, 1961, p. 1800.
- (13) ZINOVIEV et ROSOLOVSKI, Zhur. Neorg. Khim., t. 3, 1958, p. 2382.
- (14) ROSOLOVSKI, ZINOVIEV et PROKOROV, Zhur. Neorg. Khim., t. 5, 1960, p. 692.
- (15) ROSOLOVSKI et ZINOVIEV, Zhur. Neorg. Khim., t. 5, 1960, p. 2564.
- (16) ROSOLOVSKI, KRIVTSOV et ZINOVIEV, Zhur. Neorg. Khim., t. 5, 1960, p. 778.
- (17) MASCHERPA, Rev. Chimie Minérale, t. 2, 1965, p. 379.
- (18) ROLLET, C.R. Acad. Sci., t. 250, 1955, p. 2417.
 ROLLET et VUILLARD, C.R. Acad. Sci., t. 243, 1956, p. 1383.
 A. et J. POTIER, C.R. Acad. Sci., t. 242, 1956, p. 1474.
 COHEN-ADAD et MICHAUD, C.R. Acad. Sci., t. 242, 1956, p. 259.
- (19) ZINOVIEV et ROSOLOVSKI, Zhur. Neorg. Khim., t. 1, 1956, p. 2596.
- (20) GOODEVE POWNEY, J. Chem. Soc., 1932, p. 2078.
- (21) POTIER, Thèse, Toulouse, 1954.
- (22) ROSOLOVSKI, Zhur. Neorg. Khim., t. 11, 1966, p. 2161.
- (23) POTIER, Cours-Conférence du C.P.T., 1951, (Fasc. 2764).
- (24) J. POTIER, Thèse Ing. Dr., Toulouse, 1954.
- (25) RODEBUSCH et DIXON, Phys. Rev., t. 26, 1925, p. 851.
- (26) FIOCK et RODEBUSCH, J. Am. Chem. Soc., t. 48, 1926, p. 2522.
- (27) FISCHER, Rev. Scient. Inst., t. 37, 1966, p. 717.
- (28) SCATCHARD et RAYMOND, J. Am. Chem. Soc., t. 60, 1938, p. 1278.
- (29) LAVINA, Thèse Ing. Dr., à paraître.
- (30) REDLICH, KISTER et TURNQUIST, Chem. Eng. Progr. Symp., t. 48, 1952, p. 49.
- (31) PRIGOGINE, MATHOT et DESMYTER, Bull. Soc. Chim. Belg., t. 58, 1949, p. 547.
- (32) PRIGOGINE, The molecular theory of solutions, North-Holland Publ. Comp., 1957.
- (33) VITSE, A. et J. POTIER, Annales du Génie Chimique, Congrès International du Soufre, Toulouse, 1967.
- (34) WALRAFEN, J. Chem. Phys., t. 40, 1963, p. 2326.

COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE
ET DE L'ANHYDRIDE PERCHLORIQUE DANS L'ETAT
LIQUIDE ET EN SOLUTION

II - PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES SOLUTIONS

par André-Claude PAVIA

(Laboratoire des Acides Minéraux, Associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Place Bataillon, Montpellier).

Résumé : Le déplacement chimique local δ_{loc} du proton de HClO_4 , en référence à l'eau, est déterminé du monohydrate de l'acide perchlorique à l'anhydride perchlorique. Le déplacement $\Delta\delta$ par rapport à l'acide absolu est positif et faible ($\Delta\delta = + 1,20$ p.p.m.) entre l'acide absolu et l'acide dilué dans l'anhydride. Ceci est compatible soit avec une association faible de HClO_4 soit avec des effets physiques importants. Les spectres de vibration de HClO_4 et Cl_2O_7 ont été redéterminés et l'on a étudié la vibration fondamentale de valence OH, ainsi que ses harmoniques, pour les solutions acide-anhydride. L'applicabilité des lois d'anharmonicité de SANDORFY, de la loi de BEER-LAMBERT (aux solutions diluées) ainsi que la constance (sur tout le domaine des concentrations) de l'absorptivité intégrée, montrent que HClO_4 est toujours monomoléculaire et sans interaction chimique avec les solvants.

INTRODUCTION

L'étude des propriétés thermodynamiques des solutions HClO_4 - Cl_2O_7 et, en particulier, leur comparaison avec celles des solutions alcool-tétrachlorure de carbone et alcool-chloroforme peuvent faire penser que les structures intermoléculaires de ces solutions sont comparables : HClO_4 serait alors un soluté dépolymérisable dans le solvant inerte Cl_2O_7 . Il est cependant délicat de conclure ; le fait que les molécules HClO_4 et Cl_2O_7 ont des volumes dans le rapport 1:2 permet de proposer comme autre interprétation l'existence d'interactions simplement dipolaires, mais fortes, entre molécules de HClO_4 .

Dans ces conditions on doit penser que la RMN du proton et la spectroscopie de vibration sont susceptibles d'apporter des renseignements nouveaux.

La RMN du proton est particulièrement adaptée pour détecter des dépolymérisations de composés associés par liaisons hydrogène (cf. PIMENTEL et Mc CLELLAN (1), HADZI (2) et aussi LUSSAN (3)).

Par ailleurs, l'école de REDLICH (4) a particulièrement bien étudié le cas de l'acide perchlorique absolu et de ses solutions aqueuses, ce qui fournit une base de départ solide.

Il n'est pas besoin d'insister non plus sur le fait largement étayé que la spectroscopie de la vibration ν_{OH} est, peut être, le meilleur moyen de résoudre ces problèmes (cf. encore PIMENTEL et HADZI, mais aussi les travaux de l'école de JOSIEN en particulier LASCOMBE (5), et ceux de SANDORFY (6)). Les renseignements en sont multiples et peuvent être apportés par différentes déterminations dont les plus essentielles sont : la caractérisation de différentes formes de bandes de vibration ν_{OH} , le glissement de celles-ci par rapport à ν_{OH} gaz, l'obéissance à la loi de BEER-LAMBERT, l'anharmonicité des vibrations, etc...

En fait, la spectroscopie de vibration des solutions $HClO_4 \cdot Cl_2O_7$ n'a jamais été étudiée mais il existe, par contre, quelques mémoires sur l'acide perchlorique et l'anhydride perchlorique absolus dont les plus importants sont ceux de GIGUERE et SAVOIE (7)(8).

On étudie successivement la RMN puis la spectroscopie de vibration. Cependant, à la différence du précédent mémoire (Part. I), les conclusions portant sur ces deux techniques différentes sont séparées ; il y a en effet beaucoup moins de liaison entre RMN et spectroscopie de vibration qu'entre équilibres liquide-solide et liquide-vapeur qui conduisent aux mêmes fonctions alors que, RMN et I.R. amènent leurs conclusions propres.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON DE $HClO_4$ METHODES EXPERIMENTALES

I - Principes et Méthodes

La plupart des mesures ont été faites à l'aide d'un Varian HR 56,4 en tube non tournant* ; quelques unes l'ont été sur Varian A 60 en tube tournant.

* On a été conduit à faire la plus grande partie des mesures (milieux aqueux concentrés en acide et solutions acide-anhydride) en tube non tournant du fait d'une servitude générale du Laboratoire sur les composés réputés explosifs.

Tube non tournant - Mesures en référence à un étalon externe placé à l'extérieur du tube. Sur la figure 1a est donné le dessin coté du tube d'expérience en pyrex construit au laboratoire.

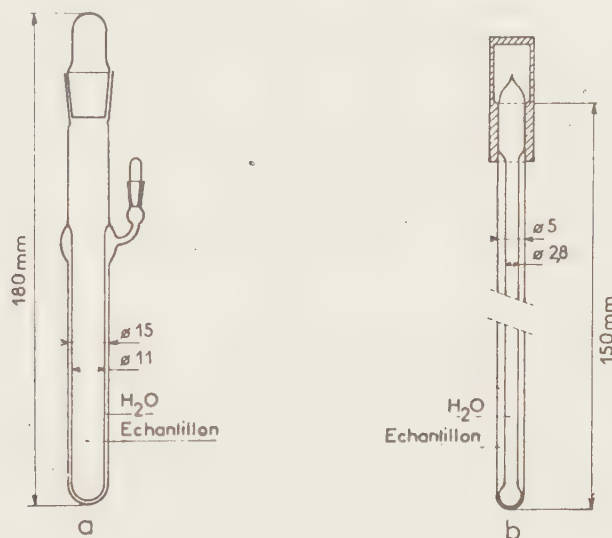


Fig. 1.

La référence, l'eau liquide, occupe l'espace annulaire externe de faible épaisseur. Le tube interne est rempli par la solution à étudier sur une hauteur de 3 cm soit un volume d'environ 2,5 ml. Les mesures sont faites à la température de la salle climatisée, c'est-à-dire, sensiblement à 25°C. Le tube d'expérience est rempli selon les méthodes déjà décrites (Part. I).

Dans ces conditions le signal de l'eau est dédoublé (cf. POPLÉ, SCHNEIDER et BERNSTEIN (9) p. 79 ou MAVEL (10) p. 71), alors que le produit étudié ne donne qu'un signal qui est repéré par rapport au point milieu des deux pics de l'eau. Afin d'éviter une erreur due à l'inhomogénéité du champ magnétique liée à l'imperfection possible de la géométrie du tube, les mesures sont, chaque fois, faites pour plusieurs positions ; la rotation totale est de 360°.

Tube tournant - Mesures en référence à un étalon externe placé à l'intérieur du tube. Quelques mesures, portant sur l'acide anhydre et l'acide du commerce, ont pu être faites en tube tournant sur Varian A 60. Le tube utilisé est représenté sur la figure 1b. Le tube externe est du type commercialisé par Varian. Le tube interne nous a été donné par M. PHAN TAN LUU du laboratoire du professeur METZGER. L'eau est dans le tube interne scellé. Le tube externe est rempli de la solution à étudier sur une hauteur de 1 cm correspondant à un volume de 0,5 ml environ. Les remplissages se font en boîte à gants, à l'aide d'une seringue à pointe de platine.

Le tube interne est ensuite introduit. Sa forme sphérique à sa base et son renflement dans sa partie supérieure permettent un excellent centrage. L'étanchéité est assurée par un chapeau en téflon et parachevée par une graisse fluorée.

2 - Détermination du déplacement chimique local

Effet de susceptibilité magnétique : Les déplacements chimiques en RMN pour un même noyau i d'un échantillon E et d'une référence R sont exprimés par :

$$\delta = \frac{H_i^E - H_i^R}{H_i^R}$$

où H_i sont les champs de résonance du noyau et δ le déplacement exprimé en p.p.m.

Cependant, pour un noyau, le déplacement observé, dû à un effet d'écran de l'ensemble du milieu entre le champ externe et le noyau, peut être séparé en deux parties : dans l'une, le déplacement est dû à un effet magnétique du milieu, dans l'autre, il est dû à un effet local du nuage électronique qui entoure le noyau.

C'est ce second effet qui conduit au déplacement chimique réel ou local qui est intéressant. DICKINSON (11) a montré que pour un noyau i le champ local est :

$$H_{i,loc.} = H_i \left(1 - \frac{2\pi}{3} \chi \right)$$

où H_i est le champ de résonance appliqué au noyau et χ la susceptibilité magnétique volumique du milieu. Cette relation n'est valable que si on assimile, d'une part, le milieu dans lequel baigne le noyau à un échantillon cylindrique perpendiculaire au champ et d'autre part, l'environnement immédiat du noyau à une sphère. Dans ces conditions le déplacement chimique local est donné par :

$$\delta_{loc.} = \delta_{obs.} - \frac{2\pi}{3} (\chi_E - \chi_R)$$

On notera en passant que si on utilise une référence interne (référence diluée dans l'échantillon), l'environnement étant identique, E et R sont soumis au même champ et la correction disparaît.

Correction de susceptibilités : Les susceptibilités χ_E et χ_R sont volumiques ; on peut les obtenir à partir des susceptibilités spécifiques. Elles amènent des corrections, non négligeables, qui peuvent être de l'ordre de 5 %.

Dans le cas présent, on a pu utiliser pour HClO_4 et les solutions aqueuses les susceptibilités qui ont été mesurées par HOOD et REILLY (4). On a, en particulier, $\chi_{sp.}^{exp.}(\text{HClO}_4) = -0,340 \cdot 10^{-6}$. Par contre, étant donné que les susceptibi-

lités de l'anhydride et des solutions $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ sont inconnues, on a utilisé les règles de PASCAL pour calculer d'abord celle de Cl_2O_7 puis celle de HClO_4 . Ceci conduit à une susceptibilité molaire, pour l'anhydride, $\chi_{\text{mol.}}^{\text{calc.}}(\text{Cl}_2\text{O}_7) = -67,26 \cdot 10^{-6}$ ou encore $\chi_{\text{sp.}}^{\text{calc.}}(\text{Cl}_2\text{O}_7) = -0,366 \cdot 10^{-6}$ et, pour l'acide, $\chi_{\text{sp.}}^{\text{calc.}}(\text{HClO}_4) = -0,380 \cdot 10^{-6}$. En comparant ces valeurs avec celle de HOOD et REILLY, on peut choisir sans grande erreur $\chi_{\text{Cl}_2\text{O}_7} = \chi_{\text{HClO}_4} = -0,340 \cdot 10^{-6}$ et admettre que les susceptibilités des solutions sont additives c'est-à-dire poser $\chi_{\text{sol.}} = -0,340 \cdot 10^{-6}$.

RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

I - Résultats expérimentaux

Diagramme d'ensemble : La figure 2 reproduit les $\delta_{\text{loc.}}$ pour les solutions $\text{H}_2\text{O-Cl}_2\text{O}_7$ à 25°C . Les abscisses sont exprimées en pourcentages molaires de Cl_2O_7 dans le binaire $\text{H}_2\text{O-Cl}_2\text{O}_7$. On y a porté les expériences en tube tournant et en tube non tournant ainsi que celles faites en 1960 par HOOD et REILLY (4). Il y a accord, d'une part, entre expériences en tube tournant et tube non tournant et, d'autre part, entre ces données et celles de HOOD et REILLY. On constate qu'il n'y a pas de commune mesure entre la variation très considérable de δ dans le domaine riche en eau et sa variation très lente dans le domaine du monohydrate jusqu'à l'anhydride.

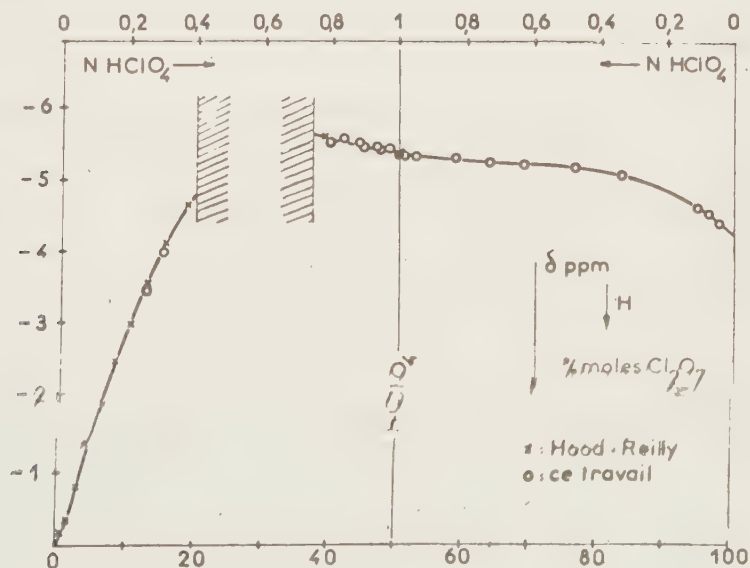


Fig. 2.

Du monohydrate à l'acide anhydre : Dans le tableau I sont rassemblées les mesures que REDLICH, DUERST et MERDACH (4) nous ont fournies dans une correspondance récente (juin 1968) et celles de ce travail. Les concentrations y sont indiquées en pourcentages molaires de HClO_4 dans le binaire $\text{H}_2\text{O-HClO}_4$, et les déplacements

chimiques sont exprimés en p.p.m.. La précision des présentes mesures est malheureusement un peu limitée vis à vis de celles de REDLICH et coll.

Tableau I - Déplacements chimiques pour les solutions aqueuses concentrées et l'acide absolu

REDLICH								
%	75,52	82,34	83,53	87,61	90,97	95,26	97,64	99,21
$\delta_{loc.}^*$	5,684	5,630	5,626	5,604	5,586	5,558	5,538	5,528

CE TRAVAIL								
%	79,50	83,40	87,90	89,60	93,60	94,80	97,64	100
$-\delta_{loc.}^*$	5,61	5,63	5,55	5,48	5,53	5,47	5,53	5,41

En fait, il y a écart systématique que l'on peut noter pour HClO_4 (5,50 ** p.p.m. pour REDLICH et - 5,41 pour ce travail) ; cet écart est en réalité dû à une différence dans les corrections de susceptibilités. HOOD et REILLY puis DUERST ont en effet, sur la foi semble-t-il d'expériences postérieures à DICKINSON (cf. MAVEL p. 71), cru au caractère approximatif de sa formule et remplace le facteur $2\pi/3$ par 2.6 alors que, tenant compte des expériences plus récentes de JOUVE (12) et de LUSSAN (3), j'ai conservé le facteur théorique. Les résultats de DUERST, corrigés de ce facteur, s'intègrent parfaitement aux résultats de ce travail dont les fluctuations proviennent de l'utilisation d'un tube non tournant.

Note 1 : la comparaison peut être faite avec précision pour l'acide absolu où on a utilisé à la fois le tube tournant et non tournant.

Note 2 : on doit retenir la très faible variation de $\Delta\delta$ (+ 0,20 p.p.m.) entre 80 et 100 % HClO_4 .

De l'acide à l'anhydride : Il n'y a pratiquement aucune discontinuité lorsqu'on passe du domaine aqueux au domaine de l'anhydride. Au-delà de l'acide anhydre, la variation est relativement faible. Il y a cependant une inflexion vers 67,5 % moles Cl_2O_7 et un déplacement de moins en moins négatif vers Cl_2O_7 .

Pour autant que l'on puisse extrapoler les résultats à dilution infinie de HClO_4 dans Cl_2O_7 on aboutit à :

* Le signe de δ provient des conventions différentes adoptées pour le calcul de δ .

** Valeur extrapolée pour HClO_4 absolu.

$$\delta_{\text{Cl}_2\text{O}_7}^{\text{HClO}_4} = -4,20 \text{ p.p.m. c'est-à-dire à } \Delta\delta = \delta_{\text{Cl}_2\text{O}_7}^{\text{HClO}_4} - \delta_{\text{absolu}}^{\text{HClO}_4} = +1,20 \text{ p.p.m.}$$

La forme de cette courbe est caractéristique.

Le tableau suivant reproduit les résultats corrigés pour les susceptibilités, (concentration en % moles de Cl_2O_7 dans le binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}_7$).

%	50,39	50,90	52,65	58,79	63,48	66,62	76,72	83,22	94,38	96,50	97,85
$-\delta_{100}$	5,38	5,37	5,37	5,31	5,26	5,25	5,17	5,09	4,63	4,52	4,38

2 - Discussion et premières conclusions

La RMN des solutions entre le monohydrate et l'anhydride amène, tout au moins partiellement, une solution aux problèmes des actions intermoléculaires.

A première vue et qualitativement, la forme de la courbe correspond au cas des composés à liaison hydrogène se dépolymérisant dans un solvant inerte (déplacement du signal vers les champs les plus forts lorsqu'on se rapproche du solvant), mais ceci doit être examiné de près. Dans ce domaine, les composés se dépolymérisant ont été bien étudiés depuis l'étude de BECKER, LIODEL et SHOOLERY (13) sur le binaire $\text{EtOH}-\text{CCl}_4$. A cet égard, le travail de LUSSAN (3) sur la dépolymérisation de cinq alcools dans CCl_4 , est particulièrement clair, on en déduit que les déplacements $\Delta\delta$ par rapport au liquide pur sont approximativement les suivants :

	méthanol	éthanol	t-butanol	triméthyl-2,2,4 pentanol ~ 2,4	diterbutyl- carbinol (DTBC) ~ 1,5
$\Delta\delta$ (p.p.m.)	4,55	4,60	3,79		

Il y apparaît que $\Delta\delta$ décroît à polymérisation décroissante de l'alcool pur puisque, pour DTBC très encombré, il suffit de considérer un équilibre monomère-dimère ouvert. Pour les autres, de moins en moins encombrés, c'est-à-dire de plus en plus aptes à la polymérisation, il faut faire intervenir l'hypothèse de MECKE avec des constantes d'association K_1 de plus en plus grandes. On est en droit dès maintenant de penser que si HClO_4 est associé il doit l'être peu et former au maximum un dimère ouvert.

On peut, en fait, aller plus loin et considérer la dilution dans un solvant inerte d'un soluté inerte lui aussi. Ceci a été étudié par BOTHNER-BY et GLICK (14) qui ont noté des déplacements, entre le soluté pur et le soluté à dilution infinie de l'ordre de 0,20 à 0,30 p.p.m., dans le cas de composés halogénés dans des solvants aliphatiques.

On a donc maintenant le choix entre dimérisation partielle de HClO_4 ou effet physique de solvant.

Notons enfin, qu'à la suite de mesures de RMN très récentes dans le système $\text{HClO}_4\text{-DClO}_4\text{-H}_2\text{O-D}_2\text{O}$, REDLICH et coll. (4) ont écrit que "la substitution de HClO_4 par DClO_4 dans l'environnement du proton n'affecte pas le déplacement du proton. Ce résultat est une bonne évidence de l'état monomère de HClO_4 ...".

C'est en fait là que se cristallise le problème auquel la spectroscopie I.R. répond mieux que les précédentes mesures.

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

METHODES EXPERIMENTALES

1 - Spectrophotomètres

Les spectres de vibration sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK 2A d'une part et d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 337 d'autre part. Le premier a permis l'étude de la fréquence fondamentale de la vibration de valence OH et de ses premier et second harmoniques. Le second a permis certaines vérifications des mesures précédentes et a surtout servi à l'enregistrement des spectres de vibration de HClO_4 et Cl_2O_7 entre 2 et 25 μ . Il faut tout de suite être conscient du fait que ni l'un ni l'autre de ces appareils ne sont parfaitement adaptés à certaines des mesures quantitatives faites dans ce travail.

2 - Cellules et thermostatisation

Les cellules employées sont diverses mais elles présentent toutes le point commun de résister aux actions corrosives de HClO_4 et Cl_2O_7 .

Pour la vibration ν_{OH} fondamentale, les solutions diluées $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ (M inférieur à 0,5) sont étudiées dans des cellules Helma, en quartz "Infrasil", de parcours optique 1 mm.

Pour les solutions plus concentrées en HClO_4 , on utilise une cellule commerciale RIIC BT 10 à pas variable et fenêtres en quartz "Infrasil". Les pièces métalliques qui pourraient être en contact avec le liquide sont toutes recouvertes de téflon. Les parcours optiques, ajustés à l'aide d'une vis micrométrique, varient de 5 à 500 μ . A chaque expérience, on procède à l'étalonnage de la vis micrométrique par interférométrie (RIVEMALLE (15)). L'erreur est cependant considérable pour les très faibles épaisseurs puisqu'elle est dans tous les cas de $\pm 2 \mu$.

Pour les harmoniques, on utilise, sur tout le domaine de concentration, des

cellules Helma, en quartz "Infrasil", de parcours optique 1 et 2 mm.

Les spectres des vapeurs d'acide perchlorique et d'anhydride sont obtenus à l'aide d'une cellule démontable, de 10 cm de parcours optique, réalisée au laboratoire. Les fenêtres utilisées sont en chlorure d'argent.

Enfin, les spectres de l'acide et de l'anhydride, dans l'état liquide et dans l'état solide, sont déterminés avec une cellule, construite au laboratoire, adaptée à des fenêtres en silicium*.

Sur le Beckman DK 2A, un compartiment thermostaté standard Beckman est utilisé pour les cellules de 1 et 2 mm.

Pour la cellule à pas variable, on a construit, aux dimensions de la cellule, une enceinte en cuivre dont les parois sont parcourues d'un serpentín assurant une circulation d'eau. La température est vérifiée au moyen d'un thermocouple.

Dans les deux cas la température est fixée à $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Enfin, les spectres à basse température de HClO_4 et Cl_2O_7 sont obtenus à l'aide d'un ensemble de thermostatation RIIC VLT2, directement adaptable sur le Perkin-Elmer.

3 - Remplissage des cellules

Tous les remplissages se font en boîte à gants. Les cellules classiques Helma et la cellule à pas variable sont remplies à l'aide d'une seringue à pointe de platine. Munies de bouchon en téflon, elles sont parfaitement étanches. Pour l'étude des vapeurs d'acide et d'anhydride, la cellule comporte un rodage normalisé auquel est fixé un petit tube contenant le produit pur. On est à même alors d'augmenter ou de diminuer la tension partielle en refroidissant ou en réchauffant le produit contenu dans l'appendice. Enfin, pour la cellule à fenêtres de silicium démontables, une goutte de produit est placée entre les deux lames sans intermédiaire. Les fenêtres sont ensuite remontées dans la cellule, toujours en boîte à gants. Deux joints toriques assurent une parfaite étanchéité de l'ensemble.

4 - Mesures effectives et difficultés

Ces mesures ont porté sur les fréquences, les intensités maximales et les intensités intégrées.

* Nous remercions la Radiotechnique à Caen et plus particulièrement M. FERTIN qui nous les a fournies gracieusement.

S'il n'y a rien de particulier à dire sur les déterminations de fréquences avec le Perkin-Elmer 337, (précision de mesures : 10 cm^{-1}), il n'en est pas de même pour celles effectuées sur le Beckman DK 2A. Dans ce cas, pour la vibration fondamentale ($3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et son premier harmonique ($6500 - 7000 \text{ cm}^{-1}$) la lecture des fréquences est faite à $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs, l'appareil Beckman DK 2A etc. est non linéaire. Les spectres présentés ici sont linéarisés en fréquence à partir d'une courbe d'étalonnage du spectromètre dans la région de 3000 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} (gaz d'étalonnage H_2O et NH_3). Il faut noter que, sur le DK 2A, dans certaines conditions, la forme des bandes peut être fortement perturbée par l'influence de lumière parasite. Les bandes apparaissent dentelées et dans ce cas une étude, même qualitative, est impossible. Pour les déterminations quantitatives on a mesuré des absorptions variant de 0,2 à 0,8. Pour l'harmonique, à $6500 - 7000 \text{ cm}^{-1}$, quoique l'on se trouve dans le domaine de plus faible dispersion du prisme de quartz, le fait que l'on ait travaillé avec une ouverture de fente de $0,03 \text{ mm}$ conduit à une largeur spectrale de fente, Δs , de 10 cm^{-1} . La largeur des bandes à demi-intensité, $\Delta \nu_{1/2}$, est telle que le rapport $\Delta s / \Delta \nu_{1/2}$ est de l'ordre de 0,1 ce qui indique que l'on peut accorder une valeur quantitative aux mesures d'intensité maximale. Ce rapport est un peu moins favorable dans la région fondamentale.

On a aussi, à l'aide du DK 2A, déterminé des "intensités intégrées" que l'on peut écrire :

$$B = \frac{1}{cl} \int_0^\infty \text{Log} \frac{I_0}{I} d\nu$$

mais où les intensités sont en réalité des intensités apparentes I_a et où l'intégration se fait entre deux bornes convenables ν_1 et ν_2 . c est la concentration en mole/l, l le parcours optique en cm, ν les nombres d'ondes en cm^{-1} . B s'exprime en $1/\text{mole cm}^2 \cdot 10^4$. L'intérêt de cette fonction, comme l'a montré MONTIGNY (16) et d'autres (cf. ARNAUD (17)), est qu'elle varie souvent linéairement avec cl . Elle devient alors une loi de BEER-LAMBERT étendue à toute une bande.

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE HClO_4 ET Cl_2O_7

I - L'anhydride perchlorique

Les spectres de Cl_2O_7 , vapeur, liquide et solide (à -180°C) sont représentés sur la figure 3. Les résultats sont reportés sur le tableau II.

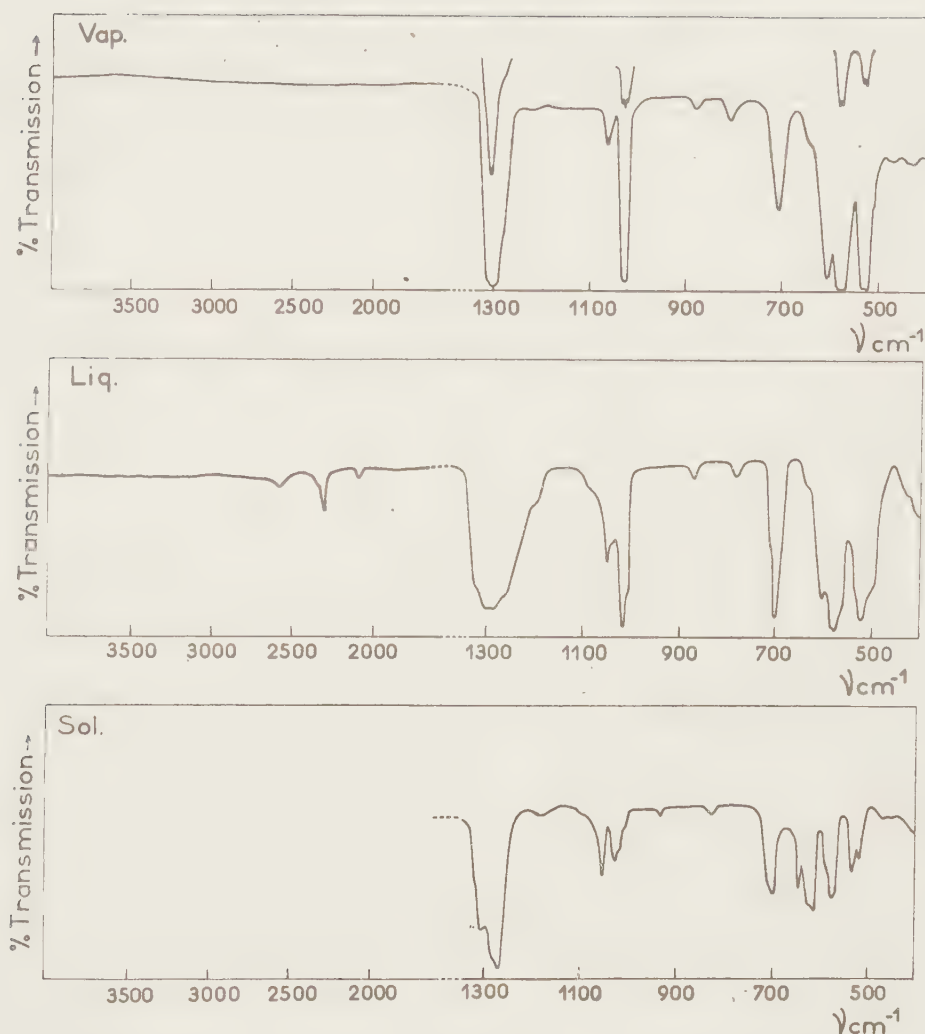


Fig. 3.

C'est la première détermination qui soit faite sur le liquide. Le tableau II permet également de comparer ces résultats à ceux de GIGUERE et SAVOIE (8). Une discussion plus complète de ces résultats sera donnée ailleurs mais on peut noter qualitativement dès maintenant que, malgré la très grande ressemblance des spectres, quelques bandes supplémentaires apparaissent dans la vapeur et dans le solide.

De plus, les spectres de vapeur et de liquide et même de solide diffèrent très peu les uns des autres et ceci montre à quel point la perturbation est faible lorsqu'on passe d'un état à l'autre ; une bande caractéristique très forte donne 579 (v), 580 (l), 585 (s) ou, encore, on trouve 1302 (v), 1300 (l), 1290 (s). On a donc là, ce qui est normal, un composé sans interaction ni association.

Tableau II - Nombres d'onde et intensités relatives des bandes d'absorption de HClO_4 et Cl_2O_7

HClO ₄						Cl ₂ O ₇					
VAPEUR		LIQUIDE		SOLIDE		VAPEUR		LIQUIDE		SOLIDE	
Ce Travail	G. S ^m	Ce Travail	G. S ^m	Ce Travail	G. S ^m	Ce Travail	G. S ^m	Ce Travail	Ce Travail	G. S ^m	
3570	4750										
3560 F	3576										
3550	3560	3380	3275 **	3350	3260 **						
	3551										
	2450								2330 ep		
									2290 f		
									2090 tf		
	1450										
1335 TF	1336										
1322 TF	1326	1325 ep	1315	1320 ep	1315	1302 TF	1317	1320 ep	1310 ep	1294	
	1310	1310 F		1300 F			1309	1300 TF	1290 TF		
							1280				
1305 TF	1303						1271	1290 TF	1270 ep	1272	
1295 ep	1288					1280 ep	1260	1260 ep	1260 F	1260	
1280 F	1274										
1255 F	1263										
1250 ep	1254										
1245 ep				1265 ep		1220 tf		1200 tf	1185 ttf ?		
1215 F	1210	1255 ep		1255 F							
1202 F	1200	1240 F	1245	1225 F	1245						
1190 ep	1188	1210 ep		1215 F							
			1215	1195 F	1200						
	1145										
1140 TF	1134										
	1122										
1062 F	1052			1050 F							
1050 F	1050	1040 F	1041	1045 ep	1033	1060 m		1090 ep	1070 ep		
1035 F	1039							1060 F	1055 F		
1025 ep						1030 TF	1030		1030 F	1057	
	1059					1025 TF	1025	1020 F	1020 ep	1034	
	1047					1020 TF	1021	1015 ep	1005		
	1035							930 tf	930 tf ?		
						880 f		875 m			
755 ep	737			760 ep	740	805 f		785 f	820 f ?		
745 F	725	745 F	743	745 F	760						
	716			730 ep							
735 TF	734										
725 F	721					720 ep	696	705 ep	700 ep	695	
	712					710 F	680	700 F	695 f		
	632			635 ?	603						
						635 ep	613	640 ep	645 TF	612	
605 F	595	590 m				605 F	600	605 F	625 ep	595	
585 ep	579	575 ep	582	588 m	585		592		615 ?		
580 F	567								610 TF		
578 TF	560								585 ep		
533 ep	526		571	572 m	566	579 TF	577	580 TF	575 TF	565	
530 F	519		?		?		571	570 TF			
528 ep						575 TF	568	560 ep	570 ep	554	
							559				
							(546) ?				

Nombre d'onde en cm^{-1} .

TF : très fort , F : fort , m : moyen , f : faible , tf : très faible , ep : épaulement.

★ GIGUERE et SAVOIE

•• Voir note p. 40.

2 - L'acide perchlorique

Les spectres de l'acide perchlorique gazeux, liquide et solide (à -180°C) sont représentés sur la figure 4.

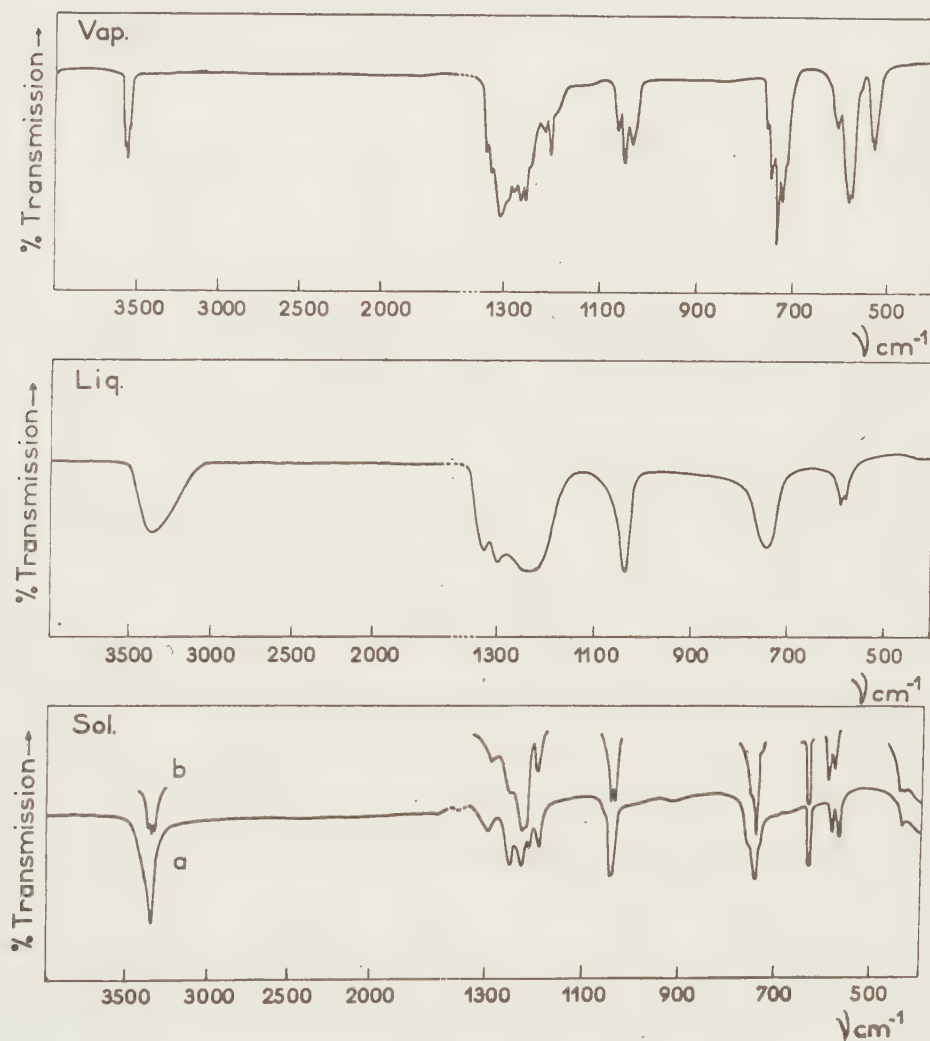


Fig. 4.

Le tableau II permet la comparaison des présentes mesures avec celles de GIGUERE et SAVOIE (7).

Les résultats sont, en général, très voisins. Cependant, le nouveau spectre dans l'état solide qui a été pris entre fenêtres polies de silicium est plus détaillé que celui de GIGUERE pris entre fenêtres de chlorure d'argent. La figure reproduit en fait, toujours pour le solide, deux spectres dont l'un, (a), est relatif à un produit très bien cristallisé (recuit de une heure à -180°C) et l'autre

(b) à un produit moins bien cristallisé (spectre immédiat après refroidissement). Ce dernier présente une certaine structure.

Les régions étudiées avec le plus de soin sont celles de la vibration ν_{OH} fondamentale et de ses premier et second harmoniques. La région fondamentale est étudiée aussi bien avec le Perkin-Elmer 337 qu'avec le Beckman DK 2A. Ce dernier est utilisé pour les harmoniques. Les résultats sont les suivants :

	$\nu_{O1}(cm^{-1})$	$\Delta\nu_{1/2}(cm^{-1})$	$\nu_{O2}(cm^{-1})$	$\nu_{O3}(cm^{-1})$
Vapeur	3560	30	-	-
Liquide	3390	230	6680	9872
Solide	3350	40	-	-

où $\Delta\nu_{1/2}$ est la largeur de bande à demi-intensité.

La bande de la vapeur est triple (PQR) et fine. Celle du liquide est pure, unique, mais assez dissymétrique et assez large. Celle du solide est pure, étroite et très proche, en fréquence, de celle du liquide.

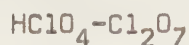
Une analyse détaillée des spectres de GIGUERE et SAVOIE montre que la fréquence du vibreur OH est à 3375 cm^{-1*} , en accord avec 3390 cm^{-1} , fréquence de ν_{OH} trouvée dans ce travail. Cependant pour le solide une différence subsiste puisqu'à 3350 cm^{-1*} GIGUERE et SAVOIE n'ont qu'un épaulement. Par ailleurs, SCHUKAREV, ANDREEV et BALICHEVA (18) indiquent $\nu_{vap.} = 3560\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{liq.} = 3390\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{sol.} = 3320\text{ cm}^{-1}$. Ceci est encore à comparer aux mesures suivantes faites sur le liquide en RAMAN par SIMON (19) en 1938 ($3425 - 3243\text{ cm}^{-1}$), puis par SIMON et WEIST (20) en 1952 (3300 cm^{-1}) et enfin par DAHL, TROWBRIDGE et TAYLOR (21) en 1963 ($3336 \pm 5\text{ cm}^{-1}$).

Il faut souligner que les spectres de SCHUKAREV et coll. présentent, outre le maximum à 3390 cm^{-1} , deux épaulements : un à 3560 cm^{-1} et un autre à 3320 cm^{-1} . Le premier n'a jamais été observé, quant au second, il a été obtenu pour des acides non anhydres.

L'ensemble de ces résultats sera discuté plus loin en détail.

* Ceci a été confirmé par le Professeur GIGUERE dans une correspondance personnelle.

LA VIBRATION DE VALENCE OH DANS LES SOLUTIONS



La vibration de valence OH est étudiée en solutions diluées en acide perchlorique dans le domaine de la fondamentale ν_{01} * et sur toute l'étendue des concentrations dans le domaine de l'harmonique ν_{02} .

1 - Glissement de fréquence

Le glissement de fréquence de l'harmonique ν_{02} est représenté sur la figure 5 en fonction du pourcentage molaire en HClO_4 (binaire $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$).

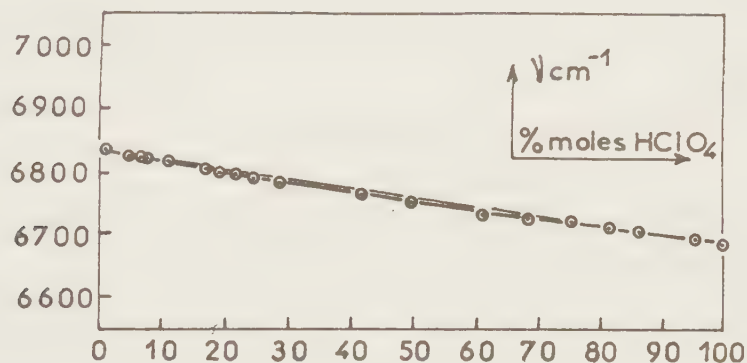


Fig. 5.

On passe de façon pratiquement linéaire de 6835 cm^{-1} à dilution infinie dans Cl_2O_7 , jusqu'à 6680 cm^{-1} pour l'acide absolu. En fait l'écart à la linéarité est très faible et à peine supérieur aux erreurs de mesures ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$). Ceci est l'indice d'une évolution très continue de la nature des solutions ; ce glissement est de 155 cm^{-1} . Dans le tableau suivant sont rassemblées les fréquences de vibration ν_{OH} à dilution infinie dans Cl_2O_7 .

$\nu_{01} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \nu_{1/2} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{02} (\text{cm}^{-1})$
3485	70	6835

2 - Loi de BEER-LAMBERT pour les solutions diluées

Elle a été étudiée pour ν_{OH} fondamentale de $0,04$ à $0,2 \text{ M}^{-1}$. On a été limité,

* L'absorptivité de HClO_4 impose, pour les solutions plus concentrées, l'emploi de la cellule à pas variable dont l'imprécision, à très faible parcours optique, rend tout travail quantitatif impossible.

dans les dilutions, par l'impossibilité d'utiliser de très grandes quantités d'acide chlorhydrique, celles-ci auraient, en effet, présenté un risque certain. Sur la figure 6 sont reportés D/l (D densité optique, l parcours optique en cm) en fonction de c , molarité en HClO_4 .

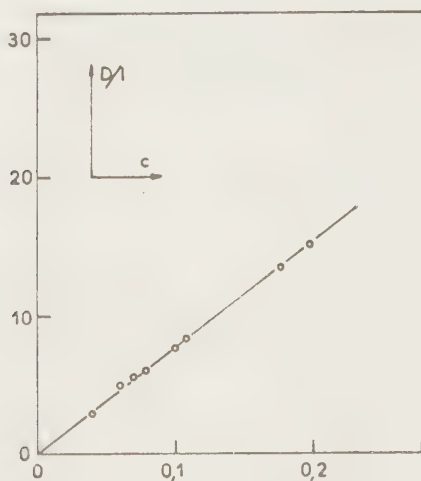


Fig. 6.

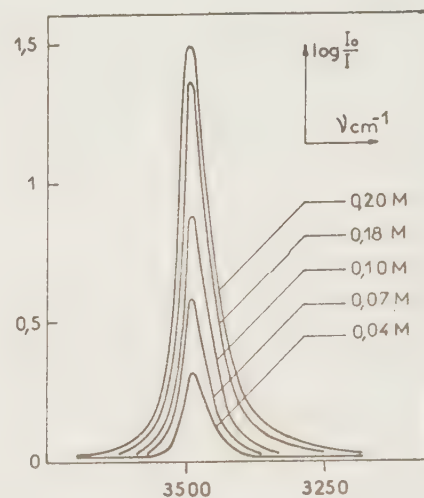


Fig. 7.

Il n'y a aucun doute sur le fait que la loi de BEER-LAMBERT est obéie. Il y a donc une seule espèce de " HClO_4 " dans tout ce domaine de concentration. La figure 7 donne la forme des courbes à différentes concentrations en HClO_4 (épaisseur de cellule : $l = 0,1$ cm).

3 - Ecart apparent à la loi de BEER-LAMBERT pour les solutions concentrées Absorptions intégrées

Les densités optiques D/l ont été mesurées, dans la région du premier harmonique, sur toute l'étendue des concentrations du binaire HClO_4 - Cl_2O_7 . La figure 8 reproduit les résultats.

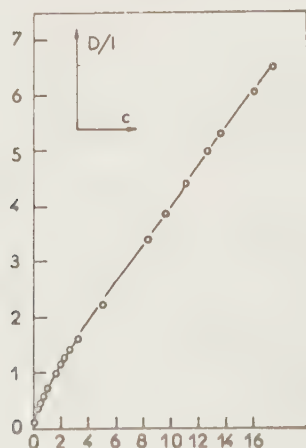


Fig. 8.

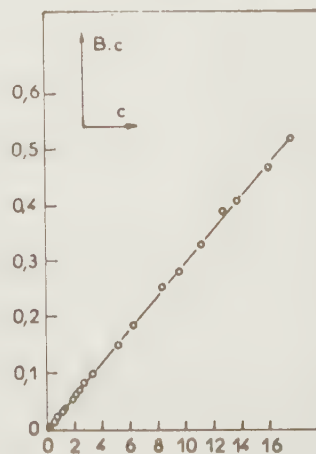


Fig. 9.

Il y a une courbure entre 1 et 3 M mais, au-delà, D/l varie presque linéairement avec c. Comme la loi de BEER-LAMBERT n'est généralement pas valable pour les solutions concentrées, il a semblé que le faible écart à cette loi, constaté ici, était plutôt l'indice d'une absence totale d'interaction soluté-solvant. On a alors pensé que cet écart pouvait être dû au fait que l'intensité maximale n'était pas une grandeur entièrement reliée aux propriétés fondamentales de la molécule, ce qui est, par contre, le cas de l'intensité intégrée (cf. par ex. (22)). Les intensités intégrées apparentes ou plutôt les produits $Bc = \frac{1}{I} \int \text{Log} \frac{I_0}{I} dv$ sont représentés sur la figure 9. La droite obtenue conduit à une valeur de B parfaitement constante et égale à celle de l'acide absolu ($B = 0,03$) ce qui est tout à fait remarquable. Les interactions soluté-solvant seraient donc très faibles ou, encore, " HClO_4 " se présente sous la même forme moléculaire à toutes les concentrations.

PROPRIETES DU VIBRATEUR OH ET STRUCTURE INTERMOLECULAIRE

1 - L'acide perchlorique absolu

Fréquence fondamentale ν_{OH} : Dans l'état gazeux, cette fréquence est caractéristique d'une molécule où la liaison OH est fortement polarisée, indice du caractère fortement acide de HClO_4 , ainsi qu'en témoigne la deuxième ligne du tableau suivant :

	H_2O (24)	CH_3OH (25)	H_2O_2 (24)	HNO_3 (23)	HClO_4
$\nu_g (\text{cm}^{-1})$	3756	3687	3610	3560	3560
$\nu_g - \nu_s$	500	450	430	334	210
$r_g^* (\text{\AA})$	0,95	0,96	0,97	0,98	0,98
$r_s^* (\text{\AA})$	1,01 ₅	1,01	1,03	1,02	1,00
$R_s^{**} (\text{\AA})$	2,76	2,77	2,78	2,83	2,95

* r_g et r_s représentent les distances O-H à l'état gazeux et à l'état solide. Ces valeurs sont calculées à partir de la règle de BADGER.

** R_s est la distance O --- O pour une liaison hydrogène. Ces valeurs sont déterminées à partir des corrélations de LIPPINCOTT et SCHROEDER (26).

Si l'on se rapporte aux conclusions de SCHUKAREV (18), nuancées par celles de GIGUERE (7) portant sur des déplacements de $\nu_g - \nu_s$ de 300 cm^{-1} , il est évident, sur ce tableau, que s'il y a liaison hydrogène dans HClO_4 , elle ne peut être que très faible et il est déjà peut être plus convenable de dire qu'il n'y a pas de liaison hydrogène. On peut objecter à cela qu'à l'état liquide la bande ν_{OH} qui est assez dissymétrique, est peut être une combinaison de plusieurs autres bandes. Quoique cette hypothèse semble douteuse, il faut néanmoins d'autres résultats pour renforcer notre conviction.

Lois d'anharmonicité : SANDORFY (6), en collaboration avec BERTHOMIEU, DUROCHER puis FOLDES, a étudié l'influence de la liaison hydrogène sur l'anharmonicité de la liaison OH en se référant aux fréquences de la fondamentale ν_{01} et des harmoniques ν_{02} et ν_{03} et aux rapports $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$. Ses conclusions donnent un poids important d'une part, à la théorie de BUCKINGHAM des effets de solvants (27) et d'autre part, à la théorie de la liaison hydrogène de BRATOZ et HADZI (28) qui ont choisi l'anharmonicité comme base d'interprétation des phénomènes de largeur de bande et autres caractéristiques des spectres de vibration.

SANDORFY a montré que si l'on écrit le terme vibrationnel à l'aide d'une seule constante d'anharmonicité (29) :

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - X(v + 1/2)^2$$

où ω_e est la fréquence harmonique, v le nombre quantique de vibration et X la constante d'anharmonicité, on trouve que :

$$X_{12} = X_{23} = X_{13}$$

avec $X_{12} = \nu_{01} - 1/2 \nu_{02}$, $X_{23} = 1/2 \nu_{02} - 1/3 \nu_{03}$ et $X_{13} = 1/2 (\nu_{01} - 1/3 \nu_{03})$ seulement dans le cas où il n'y a pas de liaison hydrogène.

Dans le cas présent on a en phase liquide :

$$\nu_{01} = 3390 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{02} = 6680 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_{03} = 9872 \text{ cm}^{-1}$$

ceci conduit à :

$$X_{12} = 50 \quad X_{23} = 49 \quad X_{13} = 50$$

Ceci est sans commune mesure avec l'existence de liaisons hydrogène puisque même pour le méthanol monomère, on trouve respectivement 84,5, 82,8 et 88,3 pour X_{12} , X_{23} et X_{13} alors que, pour les multimères, on a +156, -70 et +66.

Ceci semble être un argument décisif en faveur de la non association de HClO_4 même à l'état de liquide pur.

2 - Les solutions

Glissements de fréquence : Ils sont de deux ordres : glissement de ν_{OH} du liquide pur et de la solution infiniment diluée par rapport au gaz et glissement avec la concentration.

Le glissement de ν_{OH} entre le gaz et la solution diluée de $HClO_4$ dans Cl_2O_7 est encore plus faible naturellement que $\nu_g^{HClO_4} - \nu_{liq.}^{HClO_4}$ (170 cm^{-1}). Cette fois

$$\nu_g^{HClO_4} - \nu_{Cl_2O_7}^{HClO_4} = 75\text{ cm}^{-1}.$$

Ceci est un déplacement moyennement faible que l'on justifiera plus loin en comparant Cl_2O_7 à d'autres solvants. Le glissement relatif de fréquence $\Delta\nu/\nu = \nu_g - \nu_1/\nu_g$ est dans ce cas de 0,021, c'est-à-dire de l'ordre des glissements d'un monomère dilué dans un solvant totalement inactif chimiquement sur le soluté.

Avec la concentration, le glissement pratiquement linéaire que l'on observe montre qu'il n'y a pas d'effet chimique du soluté sur le solvant ; en effet ceci se traduirait au moins par un écart à la linéarité du côté Cl_2O_7 où interviendrait la dépolymérisation, et, par des écarts d'autre type s'il y avait interaction soluté-solvant autre que physique.

Loi de BEER-LAMBERT pour les solutions diluées et coefficient d'absorption intégré : L'absence d'interactions chimiques est encore confirmée par l'applicabilité sur un domaine particulièrement vaste (de 0 à 0,2 M) de la loi de BEER-LAMBERT mais, de plus, la constance du coefficient d'absorption intégrée B sur toute l'étendue des concentrations est une preuve que le milieu ne perturbe pas le caractère polaire ni la mobilité électronique dans le groupement OH. On est donc très loin de l'existence d'effets chimiques.

Anharmonicité des solutions diluées : Il y a une augmentation de l'anharmonicité qui passe de $X_{12} = 50$ ($HClO_4$ absolu) à $X_{12} = 67$ ($HClO_4$ dans Cl_2O_7).

3 - Conclusions

Les conclusions tirées de l'étude en RMN tempèrent déjà celles que l'on aurait pu être tenté de tirer de l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions $HClO_4$ - Cl_2O_7 . On a alors été amené à penser que ces solutions étaient formées d'une part, de molécules Cl_2O_7 et, d'autre part, soit de $HClO_4$ monomère, soit au maximum de monomère et d'une certaine proportion de dimère. Les résultats

auxquels conduit la spectroscopie infrarouge sont encore plus nets.

Si, en effet, le déplacement de ν_{OH} dans l'état liquide ou l'état solide par rapport à ν_{OH} gaz est suffisamment faible pour que l'on puisse hésiter entre une non polymérisation et une polymérisation faible, la quadruple conjonction :

- d'un glissement de fréquence continue de $HClO_4$ à Cl_2O_7 ,
- de l'applicabilité de la loi de BEER-LAMBERT aux solutions diluées,
- de la constance de l'absorptivité intégrée B sur toute l'étendue des concentrations pour l'harmonique ν_{O_2} ,
- et surtout de l'applicabilité de la loi d'anharmonicité de SANDORFY,

est un indice extrêmement sérieux de la non polymérisation de $HClO_4$ et de l'absence d'interaction chimique entre $HClO_4$ et Cl_2O_7 .

Les mesures spectroscopiques I.R. permettent d'abord de renforcer les conclusions non encore définitives de la RMN ; elles permettent ensuite de rendre compte de la structure de l'acide perchlorique à l'état pur et en solution dans Cl_2O_7 ce que n'avait pas permis l'exploitation seule des propriétés thermodynamiques.

Il y apparaît en tous cas le fait exceptionnel que Cl_2O_7 se comporte comme un solvant neutre vis à vis de $HClO_4$, ce que confirme l'étude suivante.

Il reste aussi à rassembler dans une seule théorie les résultats de thermodynamique et de spectroscopie.

Remerciements : Il me faut remercier le Professeur O. REDLICH (Berkeley) qui nous a fait part des derniers travaux de son laboratoire sur l'acide perchlorique (RMN), le Professeur P. A. GIGUERE (Laval) qui nous a adressé une correspondance fort utile, ainsi que les Professeurs C. SANDORFY (Montréal) et J. LASCOMBE (Bordeaux) qui m'ont donné de précieux conseils.

Bibliographie

- (1) PIMENTEL et McCLELLAN, "The Hydrogen Bond", W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1960.
- (2) HADZI, "Hydrogen Bonding", Pergamon Press, London, 1959.
- (3) LUSSAN, Thèse, Bordeaux, 1964.
- (4) HOOD, REILLY et REDLICH, J. Chem. Phys., t. 22, 1954, p. 2067.
HOOD et REILLY, J. Chem. Phys., t. 32, 1960, p. 127.
REDLICH, DUERST, MERBACH, J. Chem. Phys., à paraître.
- (5) LASCOMBE, Thèse, Bordeaux, 1960.
HUONG, LASCOMBE et JOSIEN, J. Chim. Phys., t. 58, 1961, p. 694.
LASCOMBE, HAURIE et JOSIEN, J. Chim. Phys., t. 59, 1962, p. 1233.
- (6) BERTHOMIEU et SANDORFY, J. Mol. Spect., t. 15, 1965, p. 15.
DUROCHER et SANDORFY, J. Mol. Spect., t. 15, 1965, p. 22.
FOLDES et SANDORFY, J. Mol. Spect., t. 22, 1966, p. 262.
- (7) GIGUERE et SAVOIE, Canad. J. Chem., t. 40, 1962, p. 495.
- (8) SAVOIE et GIGUERE, Canad. J. Chem., t. 40, 1962, p. 991.
- (9) POPLÉ, SCHNEIDER et BERNSTEIN, "High resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw-Hill, New York, 1959.
- (10) MAVEL, "Theories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire", Dunod, Paris, 1966.
- (11) DICKINSON, Phys. Rev., t. 81, 1951, p. 717.
- (12) JOUVE et TONNARD, C.R. Acad. Sci., t. 259, 1964, p. 3753.
- (13) BECKER, LIDDEL et SHOOLERY, J. Mol. Spect., t. 2, 1958, p. 1.
- (14) BOTHNER-BY et GLICK, J. Chem. Phys., t. 26, 1957, p. 1647.
- (15) RIVEMALLE, D.E.S., Montpellier, 1967.
- (16) MONTIGNY, 15ème Congrès du GAMS, Paris, 1952, p. 65.
- (17) ARNAUD, Bull. Soc. Chim. Fr., t. 5, 1961, p. 1037.
- (18) SCHUKAREV, ANDREEV, BALICHEVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, t. 144, 1962, p. 606.
SCHUKAREV, ANDREEV, BALICHEVA, Vestnik. Leningrad. Univ., t. 4, 1962, p. 128.
- (19) SIMON, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 239, 1938, p. 329.
- (20) SIMON et WEIST, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 268, 1952, p. 300.
- (21) DAHL, TROWBRIDGE et TAYLOR, Inorg. Chem., t. 2, 1963, p. 654.
- (22) OVEREND, "Infrared spectroscopy and molecular structure" par MANSEL DAVIES, Elsevier, 1963, p. 345.
- (23) STERN, MULHAUPT et KAY, Chem. Revs., t. 60, 1960, p. 185.
- (24) GIGUERE et HARVEY, J. Mol. Spect., t. 3, 1959, p. 36.
- (25) FALK et WHALLEY, J. Chem. Phys., t. 34, 1961, p. 1554.
- (26) LIPPINCOTT et SCHROEDER, J. Chem. Phys., t. 23, 1955, p. 1099.
- (27) BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. (London), t. 248, 1958, p. 169.
- (28) BRATOZ et HADZI, "Hydrogen bonding" par HADZI, Pergamon Press, London, 1959, p. 111.
- (29) HERZBERG, "Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules", Section III, 2, Van Nostrand, Princeton, New-Jersey, 1950.

COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE
ET DE L'ANHYDRIDE PERCHLORIQUE DANS L'ETAT
LIQUIDE ET EN SOLUTION

III - COMPORTEMENT DE L'ACIDE PERCHLORIQUE
DANS DES SOLVANTS NEUTRES OU LEGEREMENT BASIQUES

par André-Claude PAVIA

(Laboratoire des Acides Minéraux, Associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Place Bataillon, Montpellier).

Résumé : Avec le tétrachlorure de carbone, l'acide perchlorique donne des solutions présentant une démixtion et un azéotrope positif et l'abaissement cryoscopique de CCl_4 est idéal jusqu'à 4 % moles HClO_4 . Avec CCl_4 , aussi bien qu'avec le chloroforme et le fréon 113, le glissement du proton en RMN est caractéristique de sa non association qui est confirmée par l'obéissance à la loi de BEER-LAMBERT des solutions moyennement diluées et la constance des intensités intégrées sur toute l'étendue des concentrations. Avec le nitrométhane par contre on a tous les signes d'une réaction acide-base. On peut donc comparer les interactions de HClO_4 avec l'anhydride d'une part et les solvants inertes d'autre part. La formation d'une liaison hydrogène entre HClO_4 et Cl_2O_7 est exclue.

INTRODUCTION

A la suite des études précédentes (Part. I et II) du système acide perchlorique-anhydride perchlorique, on est obligé de constater que si la spectroscopie, en particulier, permet de conclure à l'absence d'interactions chimiques soluté-solvant, cela ne veut pas dire que la solution est thermodynamiquement idéale ou proche de l'idéalité ; ainsi disparaît le désaccord apparent entre la spectroscopie et la thermodynamique.

Cette troisième partie est consacrée à la recherche de la nature des interactions qui se produisent entre HClO_4 et divers solvants ; Cl_2O_7 en devient un

cas particulier. On ne peut en effet admettre que Cl_2O_7 se comporte comme un solvant inerte sans comparer les solutions $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ à des solutions $\text{HClO}_4\text{-solvant}$ inerte. De même, comme a priori HClO_4 se comporte comme un acide très fort, il est intéressant à titre de contre-épreuve de le faire agir sur un solvant basique très faible.

Dans ce but, je présente donc une étude relativement détaillée du système $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$, puis une étude limitée (RMN et I.R.) de HClO_4 dans les solvants CHCl_3 et fréon 113, puis quelques expériences sur le système $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$. La littérature est extrêmement limitée sur cette question et l'on ne peut guère citer qu'un travail exploratoire de SCHUKAREV, ANDREEV et BALICHEVA (1) sur l'I.R. de HClO_4 en solution diluée dans CCl_4 .

ETUDE DU SYSTEME $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$

Quoique quelques spectres de la vibration fondamentale ν_{OH} de HClO_4 dans CCl_4 aient été présentés par SCHUKAREV et coll. (1), ce système n'a jamais été exploré en détail. La détermination des abaisssements cryoscopiques en solutions diluées devait être seule entreprise ; cependant, la mise en évidence d'une démixtion a conduit à étendre ces expériences à tout le domaine de concentration et à déterminer les équilibres liquide-solide.

Afin de comparaison, les équilibres liquide-vapeur de ce binaire ont aussi été déterminés. Enfin, comme pour le binaire $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$, la RMN du proton et la spectroscopie de la vibration de valence OH ont été faites. Ces études ne restent pourtant qu'exploratoires d'autant plus que le tétrachlorure de carbone est attaqué par HClO_4 dans le domaine riche en acide.

1 - Equilibres liquide-solide

Méthodes expérimentales - Solutions : Les méthodes utilisées ont été décrites précédemment (Part. I). Le tétrachlorure de carbone est un produit Uvasol Merck desséché sur tamis moléculaire de 4 Å et conservé en boîte à gants. Il ne présente pas de trace de la bande monomère de l'eau dans une cellule de 10 cm de parcours optique. Les mélanges sont préparés en boîte à gants à l'aide d'une seringue à aiguille de platine. Les concentrations sont obtenues par pesées.

Cryoscopie dans le tétrachlorure : Sans faire de la cryoscopie dans un appareil spécial il est cependant possible d'arriver à des résultats intéressants en utilisant les méthodes d'analyse thermique de ce laboratoire. Ceci a été mis en évidence dans un travail de cryoscopie par D. MASCHERPA (2) qui a comparé ses mesures

de précision aux mesures classiques d'analyse thermique mixte de G. MASCHERPA (3).

La constante cryoscopique θ_c a été calculée à l'aide des données thermodynamiques de HICKS, HOOLEY et STEPHENSON (4).

$$\Delta h_f = 601 \pm 2 \text{ cal.mole}^{-1} ; t_f = -22,88^\circ\text{C} ; \theta_c = 31,86$$

La figure 1 reproduit le diagramme classique $n(m) = \frac{\theta_c}{\theta} \cdot m$ où n est le nombre de particules que donne le soluté, θ l'abaissement cryoscopique et m la molarité.

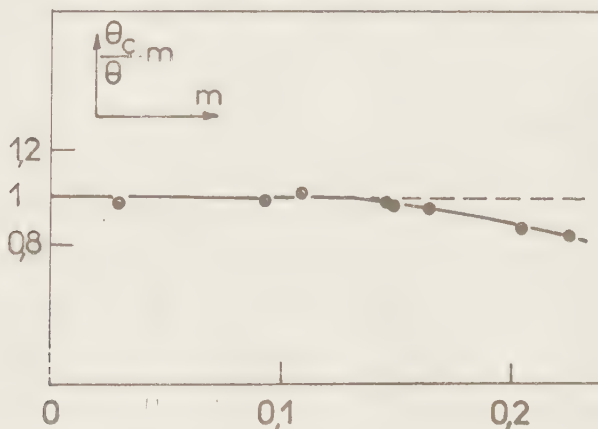


Fig. 1.

Il est clair que l'acide perchlorique est monomoléculaire dans le tétrachlorure de carbone, au moins jusqu'à 4 % moles HClO_4 et ceci est une conclusion très importante pour la suite de ce travail.

Diagramme des équilibres liquide-solide : L'établissement de ce diagramme présente des difficultés car, au moins à température ambiante, il y a oxydation du tétrachlorure de carbone par HClO_4 . La figure 2 reproduit le diagramme obtenu. Les abscisses sont exprimées en pourcentages molaires de HClO_4 dans le binaire HClO_4 - CCl_4 . On y note un domaine important de démixtion qui s'étend, à 0°C , de 20 à 80 % moles HClO_4 avec une température critique de démixtion (TCDS) voisine de 25°C . C'est au-delà de ce domaine, vers HClO_4 , qu'il y a réaction et les résultats sont imprécis.

Les points caractéristiques sont les suivants :

Démixtion : $t_c = 25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ $N_c = 37,5$ % moles HClO_4

Eutexie : E_1 : liq. + $\text{CCl}_4 \rightleftharpoons$ liq. eutec.

$t_{E_1} = -30,8^\circ\text{C}$ avec $N_{E_1} = 4,0$ % et $N_{Te} = 95$ %

où Te est la transition eutectique.

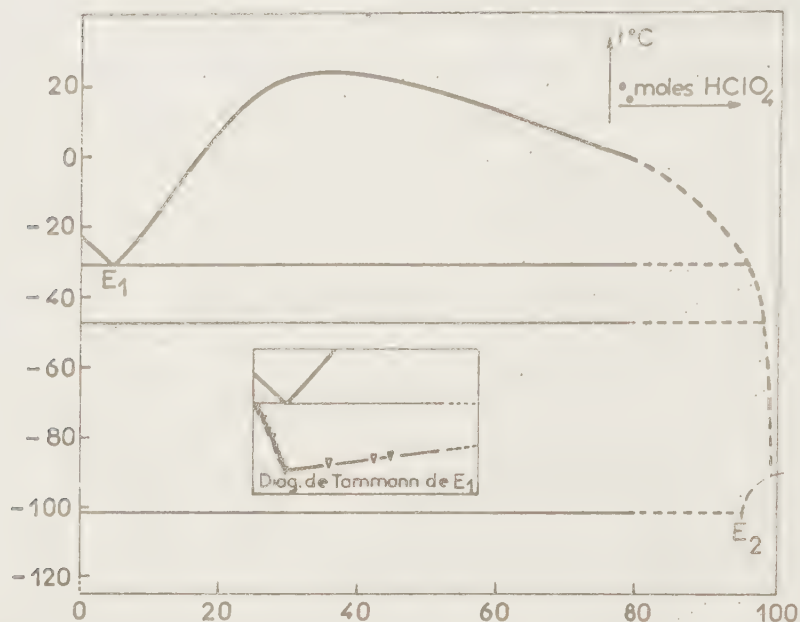
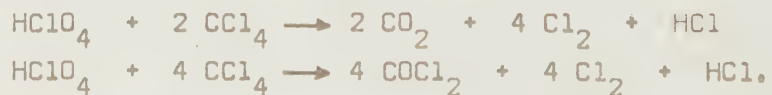


Fig. 2.

En fait la plus grande partie de ce diagramme n'a pas été étudiée avec la recherche* de la précision que l'on est en droit d'attendre de la méthode utilisée. En particulier le nombre de mélanges est trop faible.

Remarque : L'oxydation de CCl_4 par HClO_4 ressemble probablement à celle de CCl_4 par d'autres acides forts. Il y a, en tous cas, formation de phosgène détecté par son odeur caractéristique. On peut avancer la compétition :



2 - Equilibres liquide-vapeur

Méthodes expérimentales : La méthode de mesures de pression totale a déjà été décrite (Part. I). Les mesures se sont révélées difficiles du fait d'une part, des

* Cette étude sortait du cadre de ce travail, elle sera reprise ultérieurement.

très faibles écarts de pression observés dans le domaine des solutions diluées en acide très vite limité par la zone de démixtion et, d'autre part, de l'oxydation de CCl_4 sensible à partir de 40 % moles HClO_4 . Il y a jaunissement de la solution et formation de gaz de décomposition qui perturbent les mesures de pression. Pour palier à cette difficulté, les déterminations, en milieu riche en acide, ont été faites à température plus basse (-9 à $+10^\circ\text{C}$). Elles restent cependant peu précises au-delà de 60 % HClO_4 et impossibles au-delà de 95 %.

Résultats et discussion - Tensions totales : La figure 3 représente les résultats obtenus. Les concentrations y sont indiquées en pourcentages molaires de HClO_4 dans le binaire HClO_4 - CCl_4 . Du côté des concentrations élevées en HClO_4 il est impossible de tracer autre chose qu'une courbe tiretée.

Il est à peu près sûr que la tension croît à partir de CCl_4 c'est-à-dire qu'il y a homo ou hétéroazéotrope positif et des considérations thermodynamiques conduisent à le situer, à 15°C , au voisinage de 13 % moles HClO_4 (homoazéotrope).

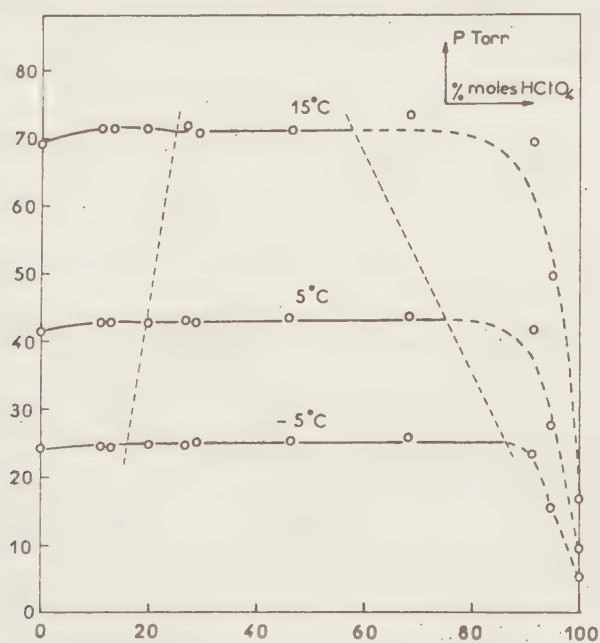


Fig. 3.

La conjonction d'un azéotrope positif et d'une TCDS est thermodynamiquement correcte et cet azéotrope doit correspondre au même type d'interactions que celles du système HClO_4 - Cl_2O_7 .

3 - Résonance magnétique nucléaire

Méthode expérimentale : Les déplacements chimiques sont étudiés avec un Varian A 60 en tube tournant et référence eau externe (Part. II). Les échantillons sont

maintenus à 33°C, température à laquelle il n'y a pas démixtion. La correction de susceptibilité magnétique est faite en admettant l'additivité des susceptibilités des corps purs et avec $\chi_{sp.}(\text{HClO}_4) = -0,340 \cdot 10^{-6}$ et $\chi_{sp.}(\text{CCl}_4) = -0,433 \cdot 10^{-6}$ (5).

Résultats et discussion : La figure 4 reproduit les déplacements chimiques locaux $\delta_{loc.}$ corrigés de l'effet de susceptibilité. On n'est pas allé au-delà de 40 % moles HClO_4 . Le signal de résonance se déplace très lentement vers les champs plus élevés, de l'acide anhydre jusqu'à 20 % moles HClO_4 . En dessous, le déplacement est légèrement plus important et atteint à dilution infinie $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{HClO}_4} = -4,70$ p.p.m. ce qui donne un déplacement par rapport à l'acide de $\Delta\delta = +0,70$ p.p.m.. Celui-ci est comparable à celui du système acide-anhydride ($\Delta\delta = +1,20$ p.p.m.) mais plus faible. Là encore, ces faits ne sont pas caractéristiques d'une dépolymérisation de l'acide et on peut a priori expliquer le faible glissement de δ par effet de solvant (interaction électrostatique du milieu). Ceci est lié au fait que HClO_4 est monomère en solution diluée (cryoscopie) et conduit à penser que HClO_4 est monomère sur toute l'étendue des concentrations.

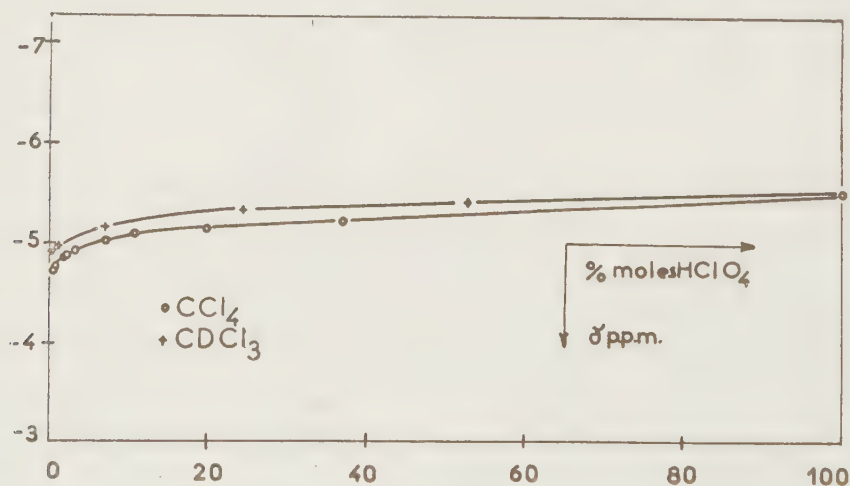


Fig. 4.

4 - Spectroscopie de la vibration ν_{OH}

On a vu qu'elle a déjà été étudiée par SCHUKAREV et coll. (1) dont les résultats vont être discutés.

Méthodes expérimentales : Dans leur principe elles sont identiques à celles de l'étude du système acide-anhydride (Part. II). Cependant on a pu étudier des solutions beaucoup plus diluées (10^{-4} M) et, pour cela, employé des cellules Helma

en quartz "Infrasil" de parcours optique 5 et 10 cm.

Résultats expérimentaux et comparaisons : On retrouve (voir partie II) une bande ν_{OH} unique et pure sur toute l'étendue des concentrations. A dilution infinie le maximum de cette bande est situé à 3440 cm^{-1} avec une largeur à demi-intensité $\Delta\nu_{1/2} = 100\text{ cm}^{-1}$. Le déplacement $\nu_{\text{gaz}}^{\text{HClO}_4} - \nu_{\text{CCl}_4}^{\text{HClO}_4}$ vaut 120 cm^{-1} . A concentration croissante en acide il y a glissement progressif vers $\nu_{OH} = 3390\text{ cm}^{-1}$.

Ces résultats sont, en zone diluée, en désaccord très net avec ceux de SCHUKAREV et coll.. Il n'y a surtout pas trace de la bande fine à 3560 cm^{-1} signalée par ces auteurs aux concentrations réétudiées. Il n'y a d'ailleurs aucune raison pour que cette bande, attribuée au monomère, se trouve, en solution, rigoureusement à la place du monomère vapeur.

Mais le fait le plus important est peut être que la vibration fondamentale ν_{OH} obéit à la loi de BEER-LAMBERT jusqu'à $0,4\text{ M}$ (Fig. 5) et mieux encore qu'elle a alors la même absorptivité que celle de ν_{OH} dans Cl_2O_7 . Mais ceci n'est en réalité qu'un fait supplémentaire dans un ensemble hautement significatif.

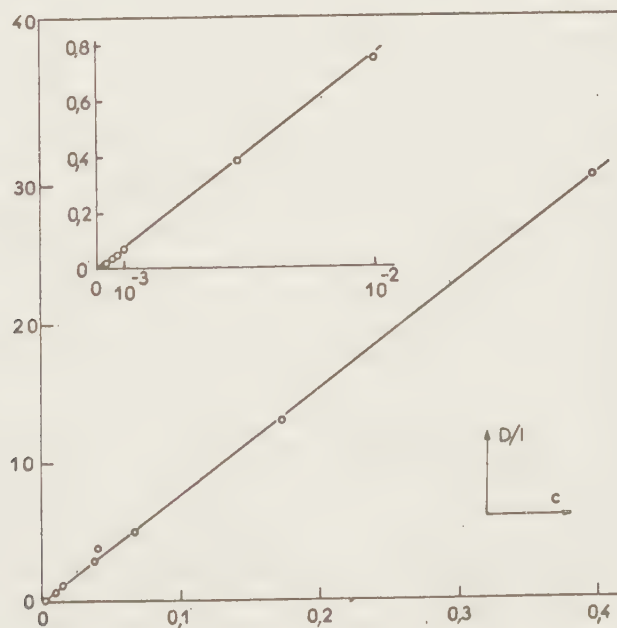


Fig. 5.

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DANS D'AUTRES SOLVANTS NEUTRES (CHLOROFORME - FREON 113)

Cette étude de sondage, très limitée, apporte néanmoins des renseignements importants. Elle porte sur le proton de HClO_4 (RMN) et le vibrateur OH.

Produits utilisés : Le chloroforme employé est un produit Uvasol Merck débarrassé de son éthanol et de la plus grande partie de son eau sur tamis moléculaire. On a aussi utilisé en RMN du deutérochloroforme Uvasol Merck. Le fréon 113 m'a été amicalement procuré par M. DOS SANTOS du laboratoire du professeur LASCOMBE.

Résultats expérimentaux - Discussion

Résonance magnétique nucléaire : Cette étude n'a été faite que sur CDCl_3 . Les résultats en sont rapportés sur la figure 4 en parallèle avec ceux du système $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$. On note surtout qu'à dilution infinie $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{HClO}_4} = -4,85$ p.p.m..

Etude du vibreur OH : Dans le tableau suivant sont rassemblés les positions et déplacements à très grande dilution de la fondamentale :

Solvant	$\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{g}}^{\text{HClO}_4} - \nu_{\text{solv.}}^{\text{HClO}_4} (\text{cm}^{-1})$
CHCl_3	3419	141
Fréon 113	3501	59

Enfin une étude de l'harmonique ν_{02} dans le fréon 113 a montré, tout comme dans le cas du système $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ que l'absorptivité intégrée est constante sur toute l'étendue des concentrations comme l'indique la figure 6 et identique à celle de l'acide absolu ($B = 0,03$).

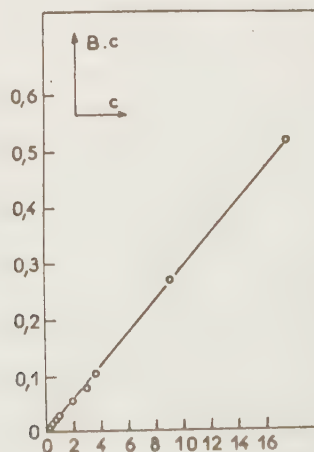


Fig. 6.

Terminer ici l'étude des solvants neutres impose de réaffirmer à la fois la ressemblance de Cl_2O_7 et des solvants inertes et l'absence d'interactions chimiques dans les solutions entre HClO_4 et ces solvants.

QUELQUES EXPERIENCES EN SOLVANT "BASIQUE" NITROMETHANE

Cette dernière étude, très limitée, a été faite pour opposer au comportement des solvants inactifs ou neutres, celui d'un solvant modérément basique et par ailleurs non oxydable. Il s'agit, puisqu'il ne peut plus guère être question d'interaction dépolymérisante d'un solvant, de faire apparaître une interaction soluté-solvant où il y ait action sur l'oxyhydre. L'utilisation du nitrométhane dans la préparation et le lavage du perchlorate de nitryle NO_2ClO_4 (6) a conduit à ce choix.

Produits utilisés : Le nitrométhane utilisé est un produit Fluka traité sur tamis moléculaire.

Résultats expérimentaux - Discussion

Résonance magnétique nucléaire : La figure 7 représente à la fois le déplacement du proton de HClO_4 et celui du proton du groupement méthyle.

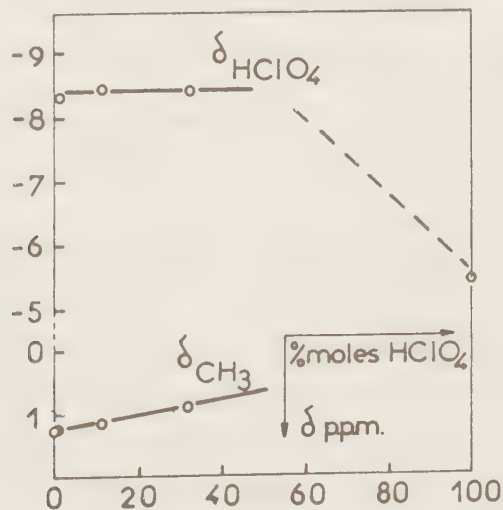
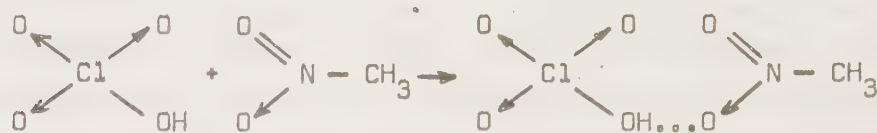


Fig. 7.

On constate immédiatement, cette fois, que le déplacement du proton de HClO_4 dans CH_3NO_2 par rapport à HClO_4 pur est très important ($\delta_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^{\text{HClO}_4} - \delta_{\text{absolu}}^{\text{HClO}_4} = -3$ p.p.m.) et négatif ce qui est caractéristique soit de l'apparition d'une liaison hydrogène forte soit, à la rigueur, de celle d'un ion positif porteur d'hydrogène. Quoique le tracé en pointillé soit risqué et en particulier que la stoechiométrie à laquelle il correspond (réaction du type 1:1 entre le nitrométhane et l'acide)

soit hautement hypothétique, il n'en reste pas moins que l'horizontale de la courbe à partir de CH_3NO_2 est bien l'indice, dans le domaine exploré, de l'engagement pratiquement total de HClO_4 dans une réaction. On pourrait alors écrire les réactions acide-base telles que :



ou, au plus,



En tous cas on peut extrapoler jusqu'à $\delta_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^{\text{HClO}_4} = -8,4$ p.p.m..

Parallèlement, les protons du groupement méthyle voient leur déplacement (négatif à partir de CH_3NO_2) se déplacer linéairement à partir de CH_3NO_2 vers les champs les plus faibles, ce qui voudrait indiquer la présence d'une forme où le groupement nitro se transforme en un groupement plus électronégatif.

Remarque : Ceci est à rapprocher des réactions acido-basiques de l'acide perchlorique sur l'acide nitrique et sur l'ion nitrate.

Spectroscopie de vibration : Quelques spectres $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$ ont été obtenus aux concentrations perchloriques suivantes : 10, 32, 49, 75 et 94 % moles HClO_4 . Déjà à 10 % il y a une large bande dont le maximum est situé à 3356 cm^{-1} . Elle interfère avec la bande de vibration du groupement méthyle (2950 cm^{-1}). A concentration plus élevée le maximum à 3356 disparaît. Simultanément un épaulement situé, à 10 %, vers 3410 croît avec la concentration et glisse progressivement jusqu'à 3390 cm^{-1} (fréquence de l'acide absolu).

On doit pouvoir interpréter ceci en attribuant la fréquence à 3356 cm^{-1} à une liaison hydrogène $\text{CH}_3\text{NO}_2 \dots \text{HClO}_4$ et la fréquence à 3410 cm^{-1} à HClO_4 libre dans le nitrométhane et l'on doit de ce fait éliminer l'ionisation totale.



On est ainsi conduit à penser que la formation du "complexe" à liaison hydrogène, quoique prépondérante, n'est jamais totale. Dans l'état actuel des con-

naissances il n'est pas possible de préciser la nature exacte de ce "complexe".

INTERPRETATION GENERALE

Des expériences de cryoscopie dans le tétrachlorure de carbone, il est aisé de conclure que HClO_4 y est monomère à dilution moyenne. Des mesures de tension de vapeur, on peut conclure à une grande ressemblance entre les interactions $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$ et $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$. Les déterminations de spectres RMN et I.R. confirment cette analogie et excluent la possibilité d'une polymérisation de HClO_4 par liaison hydrogène. Ceci est également confirmé par la constance de l'absorptivité intégrée de HClO_4 dans le fréon 113.

Par ailleurs, les mesures de RMN et I.R. effectuées sur le système $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$ montrent quelles sont les modifications spectrales que l'on doit attendre de la formation d'un complexe soluté-solvant et en excluent, de ce fait, la possibilité dans le binaire $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$.

Qualitativement donc, le problème des interactions entre HClO_4 et Cl_2O_7 est résolu mais il reste à lui trouver des interprétations plus théoriques.

Bibliographie

- (1) SCHUKAREV, ANDREEV, BALICHEVA, Vestnik. Leningrad, Univ., t. 4, 1962, p. 12
- (2) D. MASCHERPA, Thèse de Spécialité, Montpellier, 1968.
- (3) G. MASCHERPA, Rev. Chimie Minérale, t. 2, 1965, p. 379.
- (4) HICKS, HOOLEY et STEPHENSON; J. Am. Chem. Soc., t. 66, 1944, p. 1064.
- (5) EMSLEY, FREENEY et SUTCLIFFE, "High resolution Nuclear Magnetic Resonance" Vol. 1, Pergamon Press, 1965.
- (6) ROUSSELET, Thèse, Montpellier, à paraître.

COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE
ET DE L'ANHYDRIDE PERCHLORIQUE DANS L'ETAT
LIQUIDE ET EN SOLUTION

IV - INTERACTIONS DE L'ACIDE PERCHLORIQUE EN SOLUTION
ESSAIS D'INTERPRETATION

par André-Claude PAVIA

(Laboratoire des Acides Minéraux, Associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Place Bataillon, Montpellier).

Résumé : L'acide perchlorique est monomère dans l'état liquide et en solution dans Cl_2O_7 , CCl_4 , CHCl_3 et le fréon 113 ainsi que dans CH_3NO_2 . Il ne présente aucune trace d'association avec les quatre premiers que l'on peut considérer comme des solvants neutres. Il s'associe par contre avec le nitrométhane vis à vis duquel il est acide. Il est possible de montrer que l'ensemble des résultats spectroscopiques est compatible avec une faible constante diélectrique de Cl_2O_7 ($\epsilon \sim 2$) et une constante diélectrique nettement plus grande de HClO_4 (inférieure ou de l'ordre de grandeur de celle du nitrométhane). Les propriétés thermodynamiques des solutions HClO_4 - Cl_2O_7 et HClO_4 - CCl_4 peuvent aussi être justifiées en faisant appel aux théories des solutions régulières de SCATCHARD - HILDEBRAND et des solutions "conformes" où seules entrent en jeu des interactions faibles du type forces de dispersion de LONDON entre molécules monomères.

INTRODUCTION - SYNTHESE DES CONCLUSIONS PRECEDENTES

Les trois études précédentes ont permis de rassembler un ensemble cohérent de données thermodynamiques et spectroscopiques relatives au comportement de HClO_4 , liquide pur et en solution, en insistant particulièrement sur le solvant Cl_2O_7 . Chemin faisant, elles ont donné lieu à des conclusions fragmentaires qu'il faut maintenant réunir d'abord, pour dégager des conclusions générales ensuite, pour rechercher si ces conclusions peuvent être englobées dans des théories suffisamment générales.

Synthèse des conclusions partielles

Rappelons qu'elles résultent de trois recherches portant sur :

- la thermodynamique des solutions $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$.
- la spectroscopie (RMN et I.R.) de HClO_4 , Cl_2O_7 et leurs solutions.
- la thermodynamique et la spectroscopie des solutions $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$, et la spectroscopie de HClO_4 dans CHCl_3 , fréon 113 et CH_3NO_2 .

Les questions auxquelles il fallait répondre étaient les suivantes :

- 1 - Comportement de l'acide perchlorique liquide pur : l'acide perchlorique est-il partiellement polymérisé ou est-il formé de molécules libres ?
- 2 - Comportement des solutions $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et HClO_4 -solvant neutre : y a-t-il interaction entre HClO_4 et Cl_2O_7 ou ressemblance entre les solutions $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et HClO_4 -solvant neutre ?
- 3 - Comportement des solutions HClO_4 -solvant actif : quelle différence existe-t-il entre les solutions précédentes et celle de HClO_4 dans un solvant actif ?

I - L'acide perchlorique est toujours monomère

Les preuves sont apportées d'une façon péremptoire par la spectroscopie de vibration.

Généralités. Qualitativement, le spectre de la vibration OH de HClO_4 liquide pur est constitué d'une bande unique ce qui est caractéristique, en général, de la présence d'une seule espèce de vibreur. Dilué dans tous les solvants étudiés (sauf le nitrométhane), il n'y a qu'un affinement progressif de cette bande unique qui est cependant assez large. Le déplacement $\nu_g - \nu_l$ enfin, quoique important, n'atteint pas ce que l'on attend généralement des liaisons hydrogène.

Anharmonicité - Critère de SANDORFY. L'égalité pour l'acide absolu des constantes d'anharmonicité $X_{12} = X_{23} = X_{13}$ est une preuve péremptoire que l'acide pur est constitué de molécules monomères. On retrouve d'ailleurs cette loi d'anharmonicité pour HClO_4 dilué dans Cl_2O_7 . Ceci reste logique car il est difficile de penser qu'une molécule, non associée à l'état liquide, s'autoassocie en passant en solution.

2 - Les solutions d'acide dans l'anhydride perchlorique sont des solutions de liquides non associés, sans interaction chimique. Cl_2O_7 se comporte comme un solvant neutre.

HClO_4 est libre dans les solutions diluées. Les meilleures preuves sont apportées par la spectroscopie de vibration et la cryoscopie.

Loi de BEER - LAMBERT et absorptivités intégrées. L'absorption maximale a été étudiée pour HClO_4 dans Cl_2O_7 , CCl_4 et fréon 113. Dans les trois cas, la loi de BEER - LAMBERT s'applique dans un très large domaine de concentration. Le fait le plus surprenant et remarquable est le fait que l'absorptivité intégrée de HClO_4 est constante et égale à celle de l'acide pur, aussi bien dans Cl_2O_7 que dans le fréon 113.

Conductivité dans CCl_4 . Elle montre que HClO_4 est monomère dans CCl_4 au moins jusqu'à 0,5 M.

Ceci explique les faits suivants moins caractéristiques en eux-mêmes dont les justifications théoriques sont données plus loin.

Thermodynamique des solutions HClO_4 - Cl_2O_7 et HClO_4 - CCl_4 . L'examen positif des deux systèmes montre leur ressemblance. Il y a loi de RAOULT et de HENRY aux deux extrémités mais il y a des écarts considérables à l'idéalité. Le fait que ceux-ci sont positifs (ainsi que les fonctions $\bar{g}^E$, $\bar{v}_{\text{HClO}_4}^E$, $\bar{v}_{\text{Cl}_2\text{O}_7}^E$ pour le premier système) montre qu'il n'y a pas d'association soluté-solvant mais ne peut écarter la possibilité d'une dépolymérisation progressive de HClO_4 .

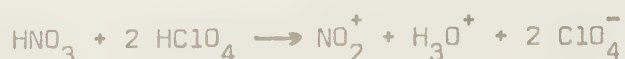
Résonance magnétique nucléaire. La très forte ressemblance entre les courbes de déplacements chimiques δ , en fonction de la concentration, pour HClO_4 soluté dans Cl_2O_7 , CCl_4 et CDCl_3 , conduit à admettre des comportements analogues. Un examen plus détaillé montre que dans Cl_2O_7 , dans l'hypothèse d'une polymérisation de HClO_4 , celui-ci serait au maximum dimère et que la proportion de dimère serait faible. Elle serait plus faible encore dans CCl_4 et CDCl_3 . Mais, cependant, on peut rendre compte des faits expérimentaux par la non polymérisation de HClO_4 .

Spectroscopie de vibration. En plus des phénomènes caractéristiques précédents, on doit noter les glissements relativement faibles de fréquence de ν_{OH} de HClO_4 dans Cl_2O_7 et CCl_4 et les glissements $\nu_g - \nu_{\text{dil}}$ dans Cl_2O_7 et les autres solvants.

En résumé HClO_4 est monomère dans Cl_2O_7 , lui-même non associé. Cl_2O_7 solvant ressemble aux solvants neutres CCl_4 , fréon 113, On note, en outre, en passant l'analogie assez grande entre $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-SO}_3$.

3 - HClO_4 a un comportement tout à fait différent vis à vis des solvants actifs.

Il y a une interaction considérable entre HClO_4 et le nitrométhane solvant "basique". On notera à ce propos que HNO_3 est un solvant "basique", lui aussi, mais qu'il conduit à l'ionisation de HClO_4 :



INTERPRETATION DES DONNEES SPECTROSCOPIQUES

Si dans les solutions d'acide perchlorique dans divers solvants neutres, y compris Cl_2O_7 , il n'y a rigoureusement aucune association c'est-à-dire, s'il n'existe que des forces de dispersion ou du type dipôle-dipôle faible, il y a des chances que les déplacements chimiques en RMN et les glissements de fréquence en I.R. puissent être expliqués par des lois simples. Ces lois existent dans les deux cas.

Les relations concernant $\nu_g - \nu_\infty$ et δ . Depuis 1938, époque à laquelle BAUER, MAGAT et KIRKWOOD (1)(2) ont démontré que les glissements de fréquence d'un vibrateur diatomique, en milieu relativement peu polaire, de constante diélectrique ϵ pouvaient s'écrire :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (1)$$

avec $\Delta\nu/\nu = \nu_g - \nu_\infty/\nu_g$ où ν_g est la fréquence dans le gaz et ν_∞ à dilution infinie dans un solvant, un très grand nombre de travaux dûs en particulier à l'école de JOSIEN (3) en ont confirmé le bien fondé. On sait que cette théorie s'appuie sur le concept de "champ de réaction" dû en particulier à ONSAGER (4) qui l'a utilisé pour rendre compte de la constante diélectrique de liquides non associés. Cependant, en 1958, une théorie plus élaborée du potentiel d'interaction U entre une molécule de soluté et son environnement, due à BUCKINGHAM (5) et où le champ de réaction d'ONSAGER est conservé, rend compte de faits plus nombreux. Cette théorie quantique ondulatoire utilise un potentiel perturbé et emploie dans sa résolution les méthodes de perturbation du premier et du second ordre ; elle conduit

à une expression des énergies d'où l'on extrait les glissements de solvant $\Delta\nu$. Pour des glissements en milieu polaire on obtient :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C + C_e \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + C_n \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2)$$

cependant qu'en milieu non polaire cette expression est simplifiée en :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C + \frac{1}{2} (C_e + C_n) \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (3)$$

Un peu plus récemment, BUCKINGHAM (6) a montré, toujours en utilisant le champ de réaction, que les déplacements chimiques locaux en RMN sont proportionnels au facteur $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$:

$$\delta = A \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \quad (4)$$

Ceci a été utilisé en particulier par LASZLO et MUSHER (7)(8).

Si l'on considère maintenant les relations (3) et (4), en posant $1/2(C_e + C_n) = B$, on obtient la relation hyperbolique :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C + B \frac{2\delta}{\delta + 3A} \quad (5)$$

entre $\Delta\nu/\nu$ et δ , relation où C disparaît si la loi moins exacte de KBM est acceptable. Il y a donc, en toute probabilité, une relation entre $\Delta\nu/\nu$ et δ .

On sait que les relations des types (1), (3) et (4) s'appliquent avec un succès modéré. S'il en est ainsi dans le cas présent, il y aura une forte présomption que l'on soit en présence de liquides et de solutions non associés ; on aura, en outre, des renseignements sur les constantes diélectriques inconnues.

Corrélation entre $\Delta\nu/\nu$ et δ . La figure 1a indique clairement qu'il y a une très bonne corrélation entre $\Delta\nu/\nu$ et δ qui croissent simultanément pour un ordre des solvants $\text{Cl}_2\text{O}_7 < \text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3 < \text{HClO}_4$. On doit donc admettre que le champ de réaction croît dans cet ordre et qu'il doit en être de même des constantes diélectriques, ce qui est déjà vrai pour CCl_4 ($\epsilon = 2,24$) et CHCl_3 ($\epsilon = 4,81$).

Corrélation $\Delta\nu/\nu = f[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$. (Fig. 1b). On dispose ici des données pour CCl_4 , CHCl_3 et le fréon 113 ($\epsilon = 2,4$). On a aussi porté, sans y attacher autant de valeur, le glissement de HClO_4 monomère dans le nitrométhane. S'il n'y a rigoureusement ni relation de KBM, ni relation (3), on peut cependant risquer une droite de KBM passant par CHCl_3 . Celui-ci aurait alors une constante diélectrique voisine de 2 ; celle de HClO_4 serait inférieure ou de l'ordre de grandeur de celle

de CH_3NO_2 , quoiqu'il y ait là une imprécision considérable.

Corrélation $\delta = f(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$. (Fig. 1c). On ne dispose malheureusement ici que de $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{HClO}_4}$ et $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{HClO}_4}$. On peut cependant faire passer une droite par les points relatifs à ces expériences et ceux qui découlent du diagramme précédent ($\epsilon_{\text{Cl}_2\text{O}_7} \sim 2$ et $\epsilon_{\text{HClO}_4} \leq 40$).

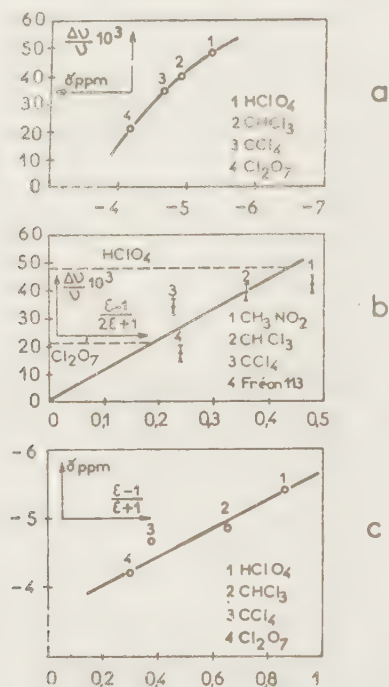


Fig. 1.

Si toutes ces corrélations ont été faites dans le but de montrer qu'il n'y a pas antagonisme entre les $\Delta v/v$ et δ expérimentaux et la non association des solutions considérées, il est tout à fait acceptable que la constante $\epsilon_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$ soit voisine de 2. Il est concevable, en outre, que celle de HClO_4 soit inférieure ou de l'ordre de grandeur de celle du nitrométhane. Il faut rappeler, à ce propos, la série des constantes diélectriques des oxacides :

H_2SO_4	HSO_3F	HNO_3	HClO_4
110	60	50	≤ 40

correspondant à une association décroissante.

INTERPRETATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES

Puisqu'il n'y a aucune trace de liaison chimique dans les systèmes étudiés (à l'exception du nitrométhane solvant) qui sont pratiquement formés de monomolécules d'acide et de solvant, il y a une assez forte probabilité pour que ces solutions obéissent à des lois de thermodynamique statistique relativement simples. Parmi celles-ci, les plus attrayantes sont liées à la théorie des solutions "conformes" de LONGUET - HIGGINS (9) dont BUCHOWSKI (10) a présenté une discussion très claire, et à celle des solutions régulières de SCATCHARD - HILDEBRAND (11).

Il est intéressant de confronter à ces théories les mesures expérimentales concernant $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$.

Théorie de SCATCHARD - HILDEBRAND. L'enthalpie libre d'excès g^E y a pour expression :

$$g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{v_1^0 v_2^0 N_1 N_2}{v_1^0 N_1 + v_2^0 N_2} = a_{12} v \phi_1 \phi_2 \quad (6)$$

où les v_i^0 sont les volumes molaires des constituants i purs et les N_i leur fraction molaire en solution. Les δ_i sont les "paramètres de solubilité" ou mieux "densités de cohésion" et ont pour expression :

$$\delta_i = \left\{ \frac{(\Delta u_v)_i}{v_i^0} \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{(\Delta h_v)_i - RT}{v_i^0} \right\}^{1/2} \quad (7)$$

où $(\Delta u_v)_i$ et $(\Delta h_v)_i$ sont l'énergie interne et l'enthalpie de vaporisation du constituant i .

Dans l'expression (6) v est le volume molaire global et ϕ_i les fractions volumiques :

$$\phi_1 = \frac{v_1^0 N_1}{v_1^0 N_1 + v_2^0 N_2}$$

$a_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2$ est le terme d'interaction qui exprime que les liquides ont d'autant moins d'affinité l'un pour l'autre (sont d'autant moins miscibles) que leurs cohésions propres respectives sont plus différentes.

On peut aller plus loin dans cette théorie ; un peu d'algèbre permet de montrer qu'il y a non miscibilité pour des températures T inférieures à T_c , telle que :

$$\frac{2 a_{12} (v_1^0 v_2^0)^2}{RT_c v_c^3} = \frac{1}{N_{2c} (1 - N_{2c})} \quad (8a)$$

avec :

$$N_{2c} = \frac{v_2^0 - \sqrt{v_2^{02} + v_1^{02} - v_1^0 v_2^0}}{v_2^0 - v_1^0} \quad (8b)$$

et

$$v_c = v_1^0 N_{1c} + v_2^0 N_{2c} \quad (8c)$$

(T_c , N_c et v_c sont les coordonnées critiques). Il y a démixtion pour :

$$T < \frac{2 a_{12} (v_1^0 v_2^0)^2}{R v_c^3} N_{2c} (1 - N_{2c}) \quad (9)$$

Applications aux systèmes $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$. Dans le tableau suivant sont rassemblés quelques calculs.*

	v^0	Δh	Δu	δ	$ \delta_{\text{HClO}_4} - \delta_s ^2$	N_c	T_c
HClO_4	56,42	9180	8610	12,35			
Cl_2O_7	100,09	8100	7530	8,67	13,54	0,30	194
CCl_4	95,93	8030	7460	8,82	12,46	0,31	242

* Toutes les données sont prises à 15°C. Δh et Δu sont en cal.mole⁻¹.

La figure 2 permet de comparer $g_{\text{calc.}}^E$ et $g_{\text{exp.}}^E$ pour $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$.

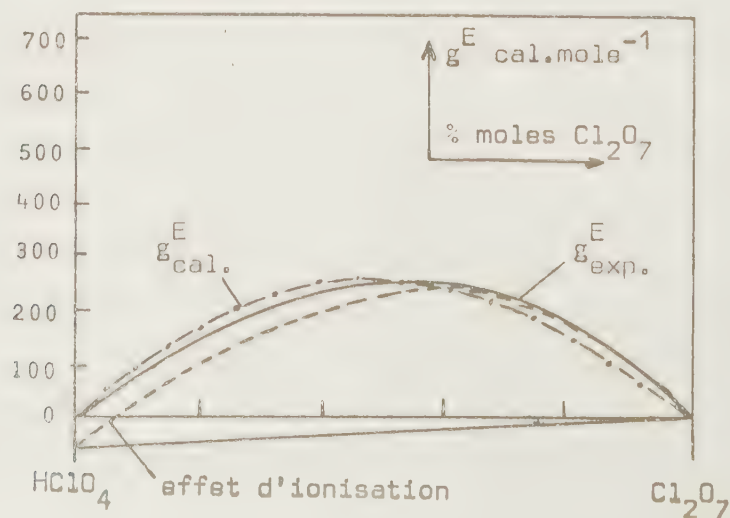


fig. 2.

Il est clair que les ordres de grandeur sont les mêmes ; ceci est un grand succès car il fallait rendre compte de gros écarts à l'idéalité sans faire intervenir de réactions chimiques. Cependant, il semblerait qu'il y ait échec partiel puisque l'effet de volume amène une distorsion de la courbe calculée en sens inverse de la distorsion observée. A cela, il y a une raison évidente ; il n'a pas été ici tenu compte de l'autoionisation de l'acide perchlorique or, celle-ci amène une forte perturbation des enthalpies libres d'excès, tout comme elle le fait pour les volumes molaires (Part. I) et l'on peut montrer, qualitativement, qu'une correction d'ionisation redéplace le maximum vers HClO_4 par abaissement de l'origine des g^E du côté HClO_4 .

Il est maintenant intéressant de comparer les températures de démixtion calculées pour les deux systèmes. Il ne pouvait être question d'un accord total ; cependant, l'accord semi-quantitatif est remarquable. On rappelle qu'il y a démixtion à l'ambiance pour $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$ et que l'on est proche de la démixtion dans $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$. Or le calcul donne, d'une part, des températures de démixtion qui sont de l'ordre de grandeur attendu, et d'autre part, un ordre logique des T_c . ($T_c(\text{Cl}_2\text{O}_7) < T_c(\text{CCl}_4)$).

En fait, tout cela confirme la ressemblance des deux systèmes et le fait que les mêmes forces sont responsables des mêmes effets. Il est certain que dans les deux cas, l'ionisation de HClO_4 intervient et c'est probablement elle qui est responsable des modifications des T_c par rapport à la théorie.

Note sur la théorie du potentiel moyen de PRIGOGINE (12). Application. Cette théorie est une explicitation sur un modèle approprié de la théorie des solutions conformes. Dans le cas de solutions où il y a déformation de réseau, on aboutit (PRIGOGINE p. 196). à l'expression générale :

$$\frac{g^E}{N_A N_B} = -h_A \left(\frac{1}{4} \delta^2 + 9\rho^2 \right) + \frac{1}{2} T(c_{PA} - \frac{1}{4} c_{VA}) \delta^2 - \frac{3}{2} RT \rho \left(\frac{1}{2} \delta + 5\rho \right)$$

δ est un paramètre d'interaction (différence entre interaction AA et BB) alors que ρ est un paramètre de taille (entre molécules A et B). h et c sont respectivement les enthalpies de vaporisation et les chaleurs spécifiques. δ et ρ sont calculables par la loi des états correspondants. On obtient alors des valeurs de g^E trop élevées (deux fois plus fortes que les valeurs expérimentales). Ceci n'est pas inattendu si l'on revient à l'observation faite par BUCHOWSKI et suivant laquelle les expressions de SCATCHARD, malgré leur base théorique moins ferme, tenant mieux compte du désordre que celle de PRIGOGINE. Mais, en fait, là encore

CONCLUSION

Il serait délicat d'aller plus loin pour l'instant, mais il n'en reste pas moins que les théories statistiques les plus simples, portant sur des constituants sans interaction chimique mais à forte interaction physique, s'appliquent avec un succès très acceptable. Ceci, joint aux conclusions de la spectroscopie, confirme la nature monomoléculaire permanente de HClO_4 aussi bien en solution dans Cl_2O_7 que dans des solvants neutres et donne une première image du milieu acide-anhydride d'acide le plus simple.

Bibliographie

- (1) BAUER et MAGAT, J. Phys. Rad., t. 9, 1938, p. 319.
- (2) KIRKWOOD, dans WEST et EDWARDS, J. Chem. Phys., t. 5, 1937, p. 14.
- (3) JOSIEN, "Molecular spectroscopy", Proceedings of the Fifth European Congress, Amsterdam, 1961, Butterworth Sci. Publ., London, 1962.
- (4) ONSAGER, J. Am. Chem. Soc., t. 58, 1936, p. 1486.
- (5) BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. (London), t. 248, 1958, p. 169.
- (6) BUCKINGHAM, Canad. J. Chem., t. 38, 1960, p. 300.
- (7) LASZLO, Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, p. 85.
- (8) LASZLO et MUSHER, J. Chem. Phys., t. 41, 1964, p. 3906.
- (9) LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., t. 205, 1951, p. 247.
- (10) BUCHOWSKI, "Les fondements théoriques des recherches sur les actions intermoléculaires", Colloque C.N.R.S. Bordeaux, 1965, p. 161.
- (11) HILDEBRAND et SCOTT, "Solubility of non electrolytes", Reinhold, New-York, 1950.
HILDEBRAND et SCOTT, "Regular solutions", Prentice-Hall, 1962.
- (12) PRIGOGINE, "The molecular theory of solutions", North-Holland, Publ. Comp. Amsterdam, 1957.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES CONSTANTES DIELECTRIQUES
DANS LES ACIDES MINERAUX

*Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le*

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*

A. CASADEVALL

